

N° D'ORDRE
28

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Chimie Industrielle)

PAR

André BREGUET

Chef de Laboratoire à l'Ecole de Chimie Industrielle

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude du Celluloté et des Collodions
de Nitrocellulose.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Décembre 1924, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER	} <i>Examineurs.</i>
F. COUTURIER	
P. PIERRON	

Président.

LYON

IMPRIMERIE J. MARLHENS
43, Rue de la Bombarde

1924

N° D'ORDRE
28

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Chimie Industrielle)

PAR

André BREGUET

Chef de Laboratoire à l'Ecole de Chimie Industrielle

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Etude du Celluloïde et des Collodions
de Nitrocellulose.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Décembre 1924, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER . .	Président.
F. COUTURIER . .	} Examineurs.
P. PIERRON . .	

LYON

IMPRIMERIE J. MARLHENS

43, Rue de la Bombarde

1924

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, O.  I., , Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, *, O.  I., .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT,  I. — R. DUBOIS, *,  I., . — GÉRARD, *, O.,  I., .

Professeurs titulaires

MM. GOUY, *, O.,  I., Membre de l'Institut, *Physique*.

DEPÉRET, O. *,  I., , Membre de l'Institut, *Géologie*.

KÖHLER, *, O.,  I., , *Zoologie*.

OFFRET, *,  I., , *Minéralogie théorique et appliquée*.

LE VAVASSEUR,  I., *Calcul différentiel et intégral*.

DULAC, *,  I., *Mathématiques pures*.

MASCART, *,  I., , *Astronomie physique*.

GRIGNARD, *, O.,  I., , Correspond. de l'Institut, *Chimie générale*.

SIRE,  I., , *Mécanique rationnelle et appliquée*.

COUVREUR,  I., *Physiologie générale et comparée*.

MEUNIER, *,  I., *Chimie industrielle*.

COUTURIER,  I., , *Chimie agricole*.

BEAUVÉRIE, *,  I., *Botanique*.

Professeurs sans chaire

MM. VAUTIER,  I., *Physique*.

RIGOLLOT, *,  I., *Physique industrielle*.

VANEY, *,  I., *Zoologie*.

THOVERT, *,  I., , *Physique*.

Maîtres de Conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY,  I., *Botanique*.

LOCQUIN, *,  I., *Chimie générale*.

PIERRON,  I., *Chimie industrielle*.

RICHE,  I., *Géologie*.

JOB,  I., *Chimie physique*.

BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.

ROMAN,  I., *Géologie agricole*.

CHIFFLOT,  I., , *Botanique*.

MAYET, *,  I., *Anthropologie*.

PELOSSE,  A., *Sériciculture*.

CLÉMENT,  A., *Physiologie*.

DONCIEUX,  I., *P. C. N. S.*

SEYEWETZ, *,  I., *Matières colorantes artificielles*.

Secrétaire

M. CLÈRE,  I.



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CELLULOÏDE
ET DES COLLODIONS DE
NITROCELLULOSE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LOUIS MEUNIER

*Chevalier de la Légion d'Honneur,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon,
Directeur-Adjoint à l'Ecole de Chimie Industrielle,
Directeur de l'Ecole Française de Tannerie.*

Hommage de profond respect et
de bien vive reconnaissance.

A MES PARENTS

Que ce modeste travail soit une occasion de leur témoigner toute ma reconnaissance et mon affection.

A MA FEMME

Faible témoignage d'affection et de gratitude pour l'aide qu'elle apporta à ce travail.

A MA SŒUR

Bien affectueusement.

INTRODUCTION

Les différentes nitrocelluloses ont reçu, depuis cinquante ans environ, un certain nombre d'applications, dont les plus importantes, à l'heure actuelle, résident dans la confection des poudres de guerre, de matières plastiques, de vernis, d'enduits, d'une soie artificielle et enfin de films cinématographiques.

Au point de vue de leur constitution, ces différentes substances appartiennent à la classe des colloïdes et, par cela même, sont susceptibles d'évoluer avec le temps, sous l'influence de diverses causes, pour aboutir finalement à un nouvel état de la matière, inutilisable pratiquement, qui n'est pas sans présenter parfois certains dangers au point de vue de la conservation.

Le travail suivant a précisément pour but de répondre à une question qui nous fut posée, en 1919, par la Direction des Recherches scientifiques et industrielles et des Inventions, sur l'altération lente des films cinématographiques. Nous ne nous sommes occupés que des films à base de nitrocellulose, nous avons laissé de côté tout ce qui a trait à la détérioration de l'émulsion photographique, pour nous consacrer uniquement à l'examen du support de cellulose.

En premier lieu, nous rappellerons brièvement la fabrication des films cinématographiques (1). Elle comprend plusieurs phases:

I. — La fabrication du support.

(1) Voyez: L. CLÉMENT et C. RIVIÈRE. *La Cellulose*. Béranger, édit., 1920, p. 200 et suivantes.

MASSELON, ROBERTS et CILLARD. *Le Celluloïd*, p. 430 et suivantes.

F. ULLMANN. *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 5, p. 522.

II. — *Le substratage de ce support, destiné à faciliter l'adhérence de l'émulsion photographique.*

III. — *Le couchage de l'émulsion photographique.*

I. — *La nitrocellulose, matière première la plus importante dans la fabrication du support, présente généralement une teneur en azote de 11 à 12 % et est obtenue par action, dans des conditions convenables, du mélange sulfonitrique sur un papier spécial pur coton ou sur le coton lui-même. Durant la guerre, les Allemands ont utilisé un papier mixte coton-pâte de bois chimique. Il n'est pas douteux que l'avenir verra l'emploi de plus en plus large de la cellulose de bois. La nitrocellulose est ensuite parfaitement lavée (stabilisée), blanchie au permanganate et séchée. On attribue à un lavage insuffisant, qui laisse des traces d'acides dans la nitrocellulose, une partie des inconvénients des films en celluloïde; ceux-ci deviennent cassants et inutilisables, ils peuvent en outre donner naissance à des vapeurs nitreuses qui voilent l'émulsion photographique.*

La nitrocellulose est ensuite peptisée par une dissolution de camphre dans le mélange alcool-éther ou dans l'acétone, additionnée de plastifiants, comme l'alcool amylique et l'acétate d'amyle, et d'huile de ricin qui communique ultérieurement au film de la souplesse. Le collodion obtenu contient, en moyenne, 15 % de nitrocellulose, 3 % de camphre et 0,75 % d'huile de ricin.

Pour obtenir un support d'une transparence et d'une homogénéité parfaites, il est nécessaire de filtrer le collodion. Cette opération se fait, sous pression, à travers une couche d'ouate.

Le collodion est alors transformé en pellicule par deux procédés d'évaporation différents:

1° Etendage sur table de verre;

2° Coulage sur machine continue.

La viscosité du produit coulé ne doit pas être trop grande, elle doit, d'autre part, rester, autant que possible, toujours la même, car les machines sont spécialement réglées pour elle. Les collodions à faible viscosité sont pratiquement inutilisables, car, tantôt la masse coulée tombe, tantôt le film obtenu devient bientôt cassant.

Dans le premier procédé, la solution de celluloïde est versée, à l'aide d'une trémie mobile, sur une table de couchage, parfaitement nivelée, faite d'une suite de glaces raccordées entr'elles par un mastic spécial. Ces joints occasionnent pas mal d'ennuis; en particulier, ils contribuent à faciliter des déchirures dans le film fini. L'évaporation des dissolvants se fait par ventilation. Ce procédé exige une très grande propreté du matériel; l'air envoyé dans l'atelier doit être filtré, à cause des poussières. En outre, on ne peut fabriquer que des films de peu de longueur, cinquante mètres environ.

Le procédé de coulage sur machine continue, le plus employé actuellement, permet de fabriquer des pellicules de longueur indéterminée. Le collodion est coulé, par une trémie fixe, sur une bande sans fin animée d'un lent mouvement d'avancement ou sur un tambour de grand diamètre animé d'un mouvement de rotation très lent. La bande sans fin et la surface du tambour sont en métal parfaitement poli, cuivre, nickel ou argent. Le film formé se sèche et se durcit, dans sa course, sous l'influence d'une ventilation qui entraîne les solvants; puis, il est détaché de l'appareil et entraîné dans un séchoir. Son épaisseur, après séchage, est d'environ 0 m/m. 13.

La fabrication des films par tranchage d'un bloc de celluloïde n'est pas pratique.

II. — Il est nécessaire de modifier la surface du support de celluloïde, pour obtenir ultérieurement une parfaite adhérence de l'émulsion photographique. C'est le substratage. Pour ce, on se contente souvent d'appliquer une mince couche de collodion faible (1). Les meilleurs procédés consistent à former une sous-couche solidement fixée au support de celluloïde et suffisamment sensible à l'eau, pour fixer ultérieurement la solution aqueuse d'émulsion photographique. Cette sous-couche peut être, par exemple, de la gélatine pure. Dans le procédé par saponification, on forme, à la surface du support, de l'hydra ou de l'hydrocellulose, composés gonflant à l'eau. L'attaque se fait par les acides dilués ou par les alcalis (2).

III. — Le film substraté est recouvert de l'émulsion photographique, dans des machines analogues à celles qui ont servi à le préparer.

Le film émulsionné, dont la largeur atteint, en moyenne, 55 c/m., est enfin découpé en bandes de 35 m/m. de largeur, lesquelles sont contrôlées et perforées sur leurs deux bords.

L'industrie cinématographique réclame de ses films des qualités essentielles: 1° Souplesse; 2° Ténacité; 3° Transparence; 4° Irrétrécissement par séchage prolongé; 5° Résistance à l'eau; 6° Ininflammabilité. C'est le celluloïde qui remplit le mieux les cinq premières conditions; quant à la sixième, il est loin d'y satisfaire. C'est pourquoi tant de recherches ont été faites pour le rendre inflammable et pour le remplacer par l'acétate de cellulose.

Cependant, avec le temps et avec l'usage, les films de celluloïde arrivent à perdre, en partie, les trois premières qualités, par suite

(1) Brevet français 414.302. Pathé.

(2) U. S. P. 1.074.092. Mork and Chemical Products Co.

d'instabilités chimique et physique. Notre modeste étude porte donc sur ce dernier point.

Trois phénomènes peuvent servir d'origine à cette altération lente :

1° La dénitration de la nitrocellulose ;

2° La volatilisation progressive du camphre ;

3° La transformation lente du produit colloïdal. C'est ici qu'apparaît, dans toute son importance, la nécessité d'étudier les solutions colloïdales de nitrocellulose. L'étude des collodions est inséparable de celle du celluloïde.

Le travail suivant, effectué dans le service de chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, comprend trois parties :

Dans la première, nous avons résumé les travaux publiés jusqu'à ce jour sur la stabilité des nitrocelluloses, sur le rôle du camphre dans le celluloïde et sur la viscosité des collodions.

La seconde partie contient nos expériences personnelles sur la nitrocellulose, les collodions et le celluloïde.

Enfin, dans la troisième partie, nous avons rassemblé les faits essentiels qui se dégagent de cette étude.

Avant d'en entreprendre l'exposé, je tiens à exprimer ici ma profonde gratitude à mon Maître, M. le Professeur MEUNIER, pour l'intérêt affectueux qu'il me porte et la bienveillance avec laquelle il m'accueillit dans ses laboratoires. Son appui, les conseils éclairés de sa haute compétence scientifique, les encouragements de toute nature, qu'il n'a cessé de me prodiguer, ont été pour moi du plus haut prix et m'ont permis de mener ce travail à bonne fin. Qu'il veuille donc bien accepter mes sincères remerciements et être assuré que je sens nettement à quel point je lui suis redevable.

Que la Fondation Scientifique de Lyon et du Sud-Est et la Direction des Recherches scientifiques et industrielles et des Inventions, qui m'ont généreusement subventionné, pour l'exécution et l'impression de ce travail, reçoivent l'expression de ma bien vive gratitude.

Enfin, je tiens à remercier mes camarades FLUCHAIRE et DUNOYER, anciens Préparateurs à l'Ecole de chimie industrielle, pour l'aide dévouée et efficace qu'ils m'ont prêtée, au cours d'expériences parfois bien monotones.

PREMIÈRE PARTIE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE PREMIER

STABILITÉ DES NITROCELLULOSES

De nombreux travaux ont été publiés, concernant la stabilité des nitrocelluloses. En particulier, ils s'appliquent aux produits entrant dans la fabrication des poudres sans fumée. Aussi, faut-il noter, dès maintenant, que les cotons-poudres de guerre, étant à un taux d'azote très élevé (13 à 13,5 %), constituent des matières bien moins stables que les nitrocelluloses pour films cinématographiques, qui ne renferment jamais plus de 11,5 à 12 % d'azote. Autrement dit, l'altération, par départ de produits nitreux, est bien plus à craindre dans le cas d'explosifs, que lorsqu'il s'agit du celluloïde.

Une récente étude, très complète, a été faite par DE BRUIN (1), sur une grande quantité de lots de nitrocelluloses industrielles. Elle porte, en particulier, sur le rapport entre le taux d'azote et la stabilité à 95° et à 132°. Il résulte que la stabilité diminue lorsque la teneur en azote augmente. Les graphiques obtenus autorisent même l'auteur

(1) DE BRUIN. Rec. tr. chim. Pays-Bas. 1921, 40, p. 632.

à dire qu'une nitrocellulose commerciale est toujours un mélange de deux ou trois « nitrocelluloses simples » (1) répondant à la formule générale :



où n varie de 4 à 12.

En outre, l'auteur conclut que la stabilité d'une nitrocellulose commerciale est la moyenne arithmétique des stabilités des composants; en d'autres termes, la stabilité est une propriété additive.

L'instabilité d'une nitrocellulose peut être attribuée, soit à des causes internes, c'est-à-dire à des impuretés apportées par la matière première cellulosique ou à celles qui prennent naissance au cours de sa nitration, soit à des influences extérieures, par exemple la chaleur, l'humidité, la lumière.

A) CAUSES INTERNES D'INSTABILITÉ

Si nous examinons, en premier lieu, les impuretés que le coton peut apporter à la nitration (2), nous trouverons, d'abord, pour les déchets de filature, des quantités assez considérables de débris, tels que ficelles, fils colorés, élastiques, etc..., qu'il est pratiquement impossible de séparer par triage. Il est très probable que ces substances, après la nitration, donneront des composés instables, qui altéreront la stabilité de la nitrocellulose.

Si l'on s'adresse au coton vierge, celui-ci doit, pour convenir, être homogène. Mieux vaut une masse composée de fibres de longueur et d'épaisseur moyennes, mais régulières, que des fibres plus fines, mais variables. D'autre part, ce coton doit être sérieusement débarrassé des cires, graisses, acides gras, etc... et blanchi à fond, de façon à supprimer la cuticule qui réduit son pouvoir absorbant vis-à-vis du mélange sulfonitrique et n'en permet l'imbibition que par osmose, c'est-à-dire lentement et irrégulièrement.

Même si l'on nitre du coton cardé parfaitement blanchi, tout en diminuant les chances d'accidents futurs, on ne les annule pas complètement. Un pareil coton peut contenir des « fibres mortes », non arrivées à maturité. De plus, il est bien certain que les traitements énergiques de dégraissage et de blanchiment ont plus ou moins altéré la cellulose. Elle peut alors contenir des oxy et des hydrocelluloses, qui, à la nitration, ont des vitesses de réaction différentes (3).

(1) Voyez VIEILLE. *Mémor. Poudres et Salp.* 2, p. 217 (1882-1889).

(2) GUTTMANN. *Jl of the Royal Soc. of Arts.* Vol. 57, n° 2.928, *Moniteur Scientifique*, 1910, p. 724.

(3) PIEST. *Zeits. f. angew. chem.* 1908, 21, p. 249 et 1910, 23, p. 1009.

En ce qui concerne plus spécialement les oxycelluloses, CROSS et LUCK (1) prétendent qu'elles n'influent pas sur la stabilité. Ils se basent sur le fait que la cellulose purifiée au moyen de la préparation intermédiaire de viscose, qui détruit les oxycelluloses, ne fournit pas une nitrocellulose plus stable, dans les mêmes conditions de nitration, que la cellulose ordinaire contenant de l'oxycellulose. De telles conclusions semblent, à priori, bien étranges.

Elles peuvent cependant être vraies, si on remarque que les nitro-oxy et les nitro-hydrocelluloses ne prennent pas uniquement naissance, du fait de la présence d'oxy et d'hydrocelluloses dans la matière première. Les recherches de BRONNERT (2), Léo VIGNON (3), BUMCKE et WOLFFENSTEIN (4), HAUSSERMANN (5), OST (6), sur la formation directe des oxy et des hydrocelluloses et sur les propriétés de leurs dérivés nitrés, indiquent la manière dont le coton ou les déchets de coton sont partiellement transformés, au cours de la nitration, en oxycelluloses, qui donnent des nitrates instables, ou en hydrocelluloses, qui ne se nitrent pas au même degré que la cellulose pure.

Ainsi, l'oxydation et l'hydratation de la cellulose peuvent se produire même dans le bain de nitration. Ces phénomènes apparaissent avec d'autant plus d'importance que le mélange acide est plus dilué par l'eau. Du reste, la proportion et la force de l'acide sulfurique introduit dans le bain primitif interviennent aussi.

D'après BELTZER (7), les nitrocelluloses préparées à partir du coton blanchi à l'hypochlorite de chaux ou du coton mercerisé renferment un peu moins d'azote que celle préparée à partir du coton ordinaire. Elles sont, en outre, plus difficiles à laver, pour l'obtention de produits stables.

Il se peut que l'origine des acides employés à la nitration de la cellulose ait une influence sur la valeur du produit final. En particulier, l'anhydride sulfurique, utilisé dans la régénération des bains résiduels, peut contenir un peu de gaz sulfureux, dont la présence ne peut être que nuisible. WILL, par ses recherches, a fait connaître que les acides résiduels contiennent généralement des dérivés nitrés de certains sucres, extrêmement instables. De tels acides, après régénération, ne peuvent qu'exercer une action néfaste sur les nouvelles quantités de coton qui y sont trempées.

(1) CROSS et LUCK. *Jl of the Soc. of chem. ind.* 1900, 19, p. 642.

(2) BRONNERT. *Bull. soc. ind. Mulhouse*, 60, p. 177.

(3) Léo VIGNON. *C. R.* 1898, 126, p. 1658 et 1900, 131, p. 509 et 530.

(4) BUMCKE et WOLFFENSTEIN. *Berichte D. chem. ges.* 1899, 32, 2, p. 2493.

(5) HAUSSERMANN. *Zeit. f. das ges. schiess u. sprengst.* 1906, 1, p. 305.

(6) OST. *Zeits. f. angew. chem.* 1906, 19, p. 999.

(7) BELTZER. *Moniteur Scientifique*, 1910, p. 155.

En somme, la stabilité de la nitrocellulose est étroitement liée à l'homogénéité de la matière première et à celle du produit fabriqué. Il y a donc lieu d'examiner, de très près, l'homogénéité de constitution des nitrocelluloses, en particulier pour celles à forte teneur en azote (1).

Il est évident qu'une nitrocellulose sera d'autant plus homogène qu'on aura employé une plus forte proportion d'acides nitrants pour la fabriquer. Ceci, parce que les réactions de la cellulose ne sont pas instantanées, mais bien progressives. Si la matière première est bien uniformément mouillée, la nitration se poursuivra normalement; mais, comme le mélange acide s'affaiblit peu à peu au cours de cette opération, il s'ensuit que le maximum de nitration ne dépassera jamais celui qui correspond au mélange acide final. En tous cas, le but à atteindre est l'éthérification maximum de la cellulose, seule susceptible de donner un produit homogène; on aura donc théoriquement avantage à prolonger la durée de nitration, pour un bain nitrant et une température donnés.

Certaines conditions industrielles obligent à limiter les quantités d'acides employés, ainsi que la durée de la nitration; or, si on ne nître pas des celluloses de toute première qualité, mais des résidus de filature, dont la constitution cellulosique a été plus ou moins modifiée par des opérations trop énergiques de lavage, dégraissage et blanchiment, il en résultera une hétérogénéité marquée, en ce qui concerne les dérivés nitrés obtenus. Nous avons vu, en effet, précédemment, que la matière soumise à la nitration renfermait différents produits possédant des vitesses de réaction également différentes.

Si alors on a affaire à un coton-poudre industriel non homogène, contenant, outre des « nitrocelluloses normales », comme les désigne WILL, des « états intermédiaires », ceux-ci pourront rétrograder, sous l'influence d'une cause quelconque et du fait même de leur instabilité, jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre stable le plus proche.

En 1901, CROSS, BEVAN et JENKS (2) établirent, pour la première fois, que la cellulose soumise à l'action du mélange sulfonitrique donnait naissance à un éther mixte nitrosulfurique. Plus tard, HAKE et LEWIS (3) montrèrent la présence de groupements — SO^4H combinés dans les nitrocelluloses et indiquèrent que les traitements stabilisateurs avaient précisément pour effet de saponifier ces éthers sulfuriques. Enfin, HERVÉ (4) vérifia la présence d'acide sulfurique, sous

(1) JACQUÉ. Zeit. f. das gesam. Sch. u. spreng. 1906, p. 205 et 395, Moniteur Scientifique, 1907, p. 271.

(2) CROSS, BEVAN et JENKS. Berichte D. chem. ges. 1901, 34, p. 2496.

(3) HAKE et LEWIS. Jl of the Soc. of chem. ind. 1905, 24, p. 374 et 914.

(4) HERVÉ. Moniteur Scientifique, 1918, p. 193.

forme de combinaisons organiques, dans les nitrocelluloses employées à la fabrication du celluloïde. Or, ces sulfates et nitrosulfates de cellulose jouent un rôle extrêmement important, au point de vue de la stabilité du coton-poudre qui les renferme. Celui-ci est d'autant moins stable qu'il contient de ces sulfo-éthers en plus grande quantité. Dans les traitements pour stabilisation qui suivent obligatoirement la nitration de la cellulose, les carbonates alcalins ne saponifient que les nitrates et nitrites de cellulose, tandis que les sulfo-éthers ne sont que très peu attaqués. Par contre, les acides chlorhydrique et sulfurique, en solutions au millième, ne saponifient pas les nitrocelluloses, mais décomposent totalement les sulfates et nitrosulfates cellulodiques.

HERVÉ a établi que la quantité d'acide sulfurique fixée par la cellulose croît avec le rapport $\text{SO}^4\text{H}^2/\text{NO}^3\text{H}$ des quantités d'acides présentes dans le bain de nitration. Ainsi, pour des bains de nitration conduisant à des nitrocelluloses de taux d'azote sensiblement égaux (10,9 à 11,2 %), la quantité d'acide sulfurique combiné varie de 0,05 à 0,44 %; le rapport $\text{SO}^4\text{H}^2/\text{NO}^3\text{H}$, pour le bain de nitration, variant lui-même de 2 à 3. La quantité d'acide sulfurique fixée peut même atteindre 1,8 %, dans le cas d'une nitrocellulose à 10,3 % d'azote, préparée avec un bain tel que $\text{SO}^4\text{H}^2/\text{NO}^3\text{H} = 5$.

Récemment, ATSUKI (1) a longuement étudié la stabilité des nitrocelluloses. Il ressort de ce travail que l'impureté principale est bien de l'acide sulfurique adsorbé ou fixé sous forme d'éthers. Le taux d'acide sulfurique fixé ne paraît pas être en relation nette avec les doses d'oxy ou d'hydrocellulose contenues dans la cellulose. En tous cas, les nitrates d'hydrocellulose absorbent plus d'acide sulfurique que les nitrates de cellulose habituels. D'une manière générale, avec un même bain nitrant, le taux d'acide sulfurique fixé sur la nitrocellulose augmente avec la température. Pour obtenir une nitrocellulose pauvre en acide sulfurique, l'auteur conseille d'employer un bain de nitration composé de parties égales d'acide nitrique et d'acide sulfurique et de 18 à 20 % d'eau. La nitration est ensuite effectuée pendant une heure, à 25°.

La question des éthers sulfuriques et nitrosulfuriques de la cellulose a intéressé, avec juste raison, les chercheurs. A part les travaux précédents, cités encore ceux de ROBERTSON (2), HAKE et BELL (3), PATERSON (4), et l'étude de WHEELER (5). Ce dernier auteur accuse

(1) ATSUKI, Jl. Coll. Eng. Tokio Imp. Univ. 1922, t. 11, n° 9, p. 201.

Chimie et Industrie, 1924, vol. 11, n° 1, p. 131.

Revue gén. des colloïdes, 1924, p. 50.

(2) ROBERTSON, Jl. of the Soc. of chem. ind. 1906, 25, p. 624.

(3) HAKE et BELL, Jl. of the Soc. of chem. ind. 1909, 28, p. 457 et 823.

(4) PATERSON, Zeit. f. das ges. schiess. u. sprengst. 1910, 5, p. 47.

(5) WHEELER, Fifth Report on colloid chemistry, London, 1923, p. 50.

les éthers sulfuriques de provoquer l'altération de la soie de Charbonnet dans l'emmagasinage.

NICOLARDOT et CHERTIER (1) ont signalé la formation de nitrites de cellulose, dans le traitement de la soie viscosée par les vapeurs nitreuses en milieu nitrique. Ces éthers nitreux, par leur instabilité, seraient une cause de rapide détérioration des nitrocelluloses qui les renferment. L'eau froide les saponifierait lentement, l'eau bouillante après douze heures seulement, enfin, les acides concentrés froids, sauf l'acide acétique, les détruiraient complètement.

Ces données sur les nitrites de cellulose, dont la teneur en azote ne dépasse jamais 2,5 %, ont été contestées par MARQUEYROL et FLORENTIN (2), puis par CARRON (3). Leurs expériences ont prouvé qu'il ne se formait pas, à proprement parler, d'éthers nitreux au cours de la fabrication des nitrocelluloses; car, la décomposition de ces dernières, par chauffage dans le vide, ne fournit pas de NO^2 . CLÉMENT et RIVIÈRE (4) n'ont pas réussi, non plus, à isoler les nitrites de cellulose.

En tous cas, on s'accorde à reconnaître aujourd'hui que les oxydes inférieurs de l'azote, en combinaison avec la cellulose, exercent une influence néfaste sur la stabilité des nitrocelluloses.

En résumé, la fabrication de la nitrocellulose présente beaucoup de difficultés, puisque la moindre action secondaire sur la matière première tend à être défavorable. Il est donc indispensable de pratiquer, après la nitration, certains traitements parfaitement étudiés, pour éliminer les nitro-oxy, les nitro-hydro, les nitro-sulfo-celluloses, les nitrocelluloses inférieures, les non-celluloses nitrées, etc..., dont nous venons de parler. C'est le seul moyen de se garantir, dans la mesure du possible, contre les phénomènes ultérieurs de décomposition de la nitrocellulose. Ces traitements constituent l'opération de « stabilisation ».

Actuellement, la stabilisation de la nitrocellulose comprend des lavages nombreux à l'eau froide et à l'eau chaude, accompagnés d'un pulpage très accentué de la matière, de manière à éliminer les acides libres que le coton retient toujours énergiquement. En outre, on pratique des ébullitions de la nitrocellulose, en milieu neutre, alcalin ou acide, car la majeure partie des impuretés ne résistent guère aux hautes températures.

Les procédés de stabilisation indiqués sont nombreux; certains sont tout à fait spéciaux et difficilement applicables dans l'industrie.

(1) NICOLARDOT et CHERTIER. C. R. 1910, 151, p. 719.

(2) MARQUEYROL et FLORENTIN. Bull. Soc. chim. 1911, 9, p. 306.

(3) CARRON. Ann. de chim. anal. 1919, p. 235.

(4) CLÉMENT et RIVIÈRE. La Cellulose, 1920, p. 62.

Sans entrer dans des détails, qui ne trouveraient pas leur place dans cet exposé, nous signalerons néanmoins les faits suivants.

BASCHIERI (1) propose, pour la stabilisation, une première ébullition de deux heures avec une solution d'acide sulfurique à 0,05 %, ce qui décomposerait les nitrosulfates cellulosiques ; puis, une deuxième ébullition de deux heures avec une solution de carbonate de soude à 0,1 %, ce qui détruirait les éthers nitreux de la cellulose. On constate, en effet, après cette seconde opération, une légère diminution de la teneur en azote de la nitrocellulose. Enfin, l'emploi d'une eau de lavage légèrement calcaire serait particulièrement avantageux.

Cependant, BERL et FODER (2) prétendent qu'il ne faut pas neutraliser les eaux de lavage de la nitrocellulose à l'aide de carbonate de sodium. Un pareil traitement, en effet, saponifie partiellement les nitrates de cellulose, tout en donnant naissance à des produits instables voisins des nitrates celloniques ou qui leur sont identiques.

BERL et DELPY (3) ont exposé que les lavages systématiques par l'alcool à différentes concentrations, qui ont pour but de sécher la nitrocellulose, exercent une influence bienfaisante sur sa stabilité. Il faut croire que l'alcool élimine des éthers nitriques ou nitreux formés par les produits de décomposition du nitrate de cellulose, lesquels sont également solubles, en partie, dans l'éther.

SHEPPARD (4), qui a spécialement étudié l'élimination des acides adsorbés par la nitrocellulose, dit que la vitesse d'élimination est considérablement accrue, si l'on emploie, pour les lavages, à la place d'eau distillée, une eau dure contenant du bicarbonate de calcium. Il préconise, dans ce but, l'usage d'une solution de sulfate de sodium, qui agit osmotiquement. Le pulpage de la nitrocellulose n'accélère pas beaucoup l'élimination de l'acide libre ; l'augmentation de l'état dispersé de la masse semblant en accroître le pouvoir adsorbant.

ATSUKI (5) recommande, pour débarrasser la nitrocellulose de l'acide sulfurique retenu, l'emploi d'une solution de nitrate de plomb. L'acide est converti en sulfate de plomb et son action hydrolytique se trouve ainsi immédiatement annihilée. Ensuite, pour éliminer le sulfate de plomb, on traite la nitrocellulose par l'acide nitrique dilué bouillant et on lave à l'eau pure.

(1) BASCHIERI. Zeit. f. das gesam. schiess. u. spreng. 1912, p. 41. Moniteur Scientifique, 1912, p. 598.

(2) BERL et FODER. Zeit. f. das gesam. sch. u. spreng. 1910, 5, p. 874.

(3) BERL et DELPY. Zeit. f. das gesam. sch. u. spreng. 1913, 8, p. 129. Moniteur Scientifique, 1915, p. 85.

(4) SHEPPARD. Jl. industr. engin. chem. 1921, t. 13, n° 11, p. 1017.

(5) ATSUKI. (Loc. cit.).

B) CAUSES EXTÉRIEURES DE DÉCOMPOSITION

Les circonstances qui nuisent à la conservation de la nitrocellulose sont assez variées et ont été assez bien étudiées. C'est à l'altération des poudres sans fumée que la majeure partie des travaux s'adresse. La chaleur, l'humidité, la lumière, la pression, l'élimination des produits de décomposition sont autant de facteurs importants qui interviennent.

D'une manière générale, on sait que la nitrocellulose, même stabilisée, émet, par chauffage, des gaz azotés et carbonés, parmi lesquels se trouvent : NO, N²O, N, CO, CO², etc... Ce fait fut constaté, dès 1865, par ABEL. ROBERTSON a isolé NO², mais, en l'absence d'air, on ne constate que NO, attendu que NO² est réduit par la nitrocellulose.

SAPOJNIKOF et BORISSOF ont étudié la décomposition de la nitrocellulose, aux températures inférieures à celle de l'inflammation. Suivant son degré de nitration, la nitrocellulose s'enflamme de 180° à 200°; mais elle commence à se décomposer, à des températures inférieures à 150°. Les quantités respectives des gaz libérés dépendent de la température, du degré de nitration et du mode de décomposition. Le résidu retient une assez grande quantité d'azote.

WILL (1) a donné une formule exprimant l'augmentation rapide de la décomposition avec la température :

$$\log N = 8,84211 - 22,857 \times 0,9932 t$$

N représente le nombre de milligrammes d'azote éliminés par quart d'heure, pour un type donné de « nitrocellulose normale »; t est la température de l'essai.

Cette formule a été établie pour des températures voisines de 135° et on doit en modifier les coefficients, si on l'applique en dehors de ces limites. Autrement dit, la loi n'est pas une exponentielle simple. On peut cependant conclure qu'à partir de 135°, la quantité d'azote dégagée dans l'unité de temps va constamment en doublant, pour chaque augmentation de 5°. Cela, très sensiblement, quel que soit le type de nitrocellulose examiné.

SY (2), en mesurant les pertes de poids occasionnées par chauffage à 115° de nitrocelluloses bien et mal stabilisées, est arrivé aux conclusions suivantes : Une bonne nitrocellulose perd, pendant la première journée (8 heures), approximativement son humidité et ses matières volatiles; ensuite, la perte journalière est inférieure à 1 %, pendant 6 ou 8 jours. La perte totale, pour 6 jours, doit être inférieure à 10 %.

(1) WILL. Zeits. f. angew. chem. 1902, p. 743. — Voyez aussi JACQUÉ (Loc. cit.).

(2) SY. Jl. of. amer. chem. soc. 1903, 25, p. 549.

Une mauvaise nitrocellulose perd, pendant le premier jour, plus que son humidité et ses matières volatiles; ensuite, la perte journalière est supérieure à 1 %, avant le sixième jour. La perte totale, pour 6 jours, dépasse de beaucoup 10 %.

SILBERRAD et FARMER (1) ont publié les résultats d'expériences personnelles concernant la décomposition progressive des explosifs à base de fulmicoton. Au moyen de nombreux chiffres, ils mettent en évidence l'influence de la chaleur et de l'humidité, sur la conservation de ces matières. La chaleur provoque une dénitrification de la nitrocellulose et la formation de produits solubles dans l'éther-alcool et dans l'eau, mais insolubles dans l'acétone. Les oxydes d'azote, qui prennent naissance, ont pour effet d'accroître la vitesse de décomposition; autrement dit, on se trouve en présence d'un cas d'autocatalyse. La température influe considérablement, car, pour chaque élévation de température de 5°, la vitesse de décomposition double. Au-dessous de 15°, une poudre soigneusement fabriquée peut donc se conserver presque indéfiniment.

Toutes autres conditions égales, la vitesse de décomposition est plus grande en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche. De même, l'humidité influe sur la nature de la décomposition et fausse les résultats de l'épreuve de chaleur.

VIEILLE (2) a constaté, par action de la chaleur seule, en éliminant les actions secondaires dues à l'humidité ou aux vapeurs nitreuses, une dénitrification lente de toutes les poudres B, dont la vitesse croît régulièrement avec la température suivant une loi exponentielle, dans les limites de 40° à 110°. C'est ainsi qu'une heure de chauffage à 110° équivaut à un jour de chauffage à 75°, une semaine à 60° et un mois à 40°, au point de vue fatigue d'un même échantillon de poudre.

LHEURE (3), après une longue étude, est arrivé à conclure que les poudres se conservent mieux à haute température, en vase clos, qu'à l'air libre, grâce au maintien du dissolvant.

En 1907, STOKES et WEBER (4) ont étudié les effets de la chaleur sur le celluloïde. A 60°, le celluloïde perd de son poids, par suite de la volatilisation du camphre et des solvants résiduels. La plus grande perte a lieu pendant les premières 24 heures; après environ 8 jours, la perte atteint 2 à 3,5 % et ne paraît pas croître davantage.

(1) SILBERRAD et FARMER. Zeit. f. das ges. sch. u. spreng. 1907, p. 61. — Moniteur Scientifique, 1908, p. 36.

(2) VIEILLE. Mém. Poud. et Salp. 1909-1910, 15, p. 71.

(3) LHEURE. Mém. Poud. et Salp. 1909-1910, 15, p. 1.

(4) Technologic Papers of the bureau of Standards, n° 98, 1917. — Voyez aussi: BRUNSWIG. Kunststoffe, 1921, t. 11, n° 17, p. 129; DEMARET. Chim. et Ind., 1922, vol. 8, n° 3, p. 559.

A 100°, au bout de 10 jours, la plus grande partie du camphre a distillé. La perte de poids varie de 9,4 à 39,2 %. La matière est fortement altérée, teintée en jaune, boursoufflée, friable. Parfois, la perte de poids dépasse la teneur en camphre, preuve d'une décomposition de la nitrocellulose. A 110°, les effets obtenus sont semblables aux précédents. A 135°, la plupart du temps, le cellulôïde explose en moins de deux heures. A 170°, il y a décomposition et explosion.

En résumé, le cellulôïde, aux températures élevées, se comporte à peu près comme la nitrocellulose. Les gaz émis au cours de la décomposition sont toxiques et combustibles et peuvent être enflammés par la chaleur de décomposition.

Nous avons repris, en partie, les expériences de STOKES et WEBER; nos résultats sont en parfaite concordance avec les leurs.

Il résulte de l'ensemble des considérations précédentes qu'une bonne nitrocellulose, conservée à la température ordinaire, subit une décomposition spontanée extrêmement lente, néanmoins appréciable. Cette décomposition est due à la nature même de la nitrocellulose, éther à équilibre moléculaire instable, sorte de terme intermédiaire entre les composés stables, dans les conditions normales, vis-à-vis des agents naturels, et les composés dont nous n'avons pas le moyen de constater la décomposition. Cette décomposition se manifeste par une dégradation de la molécule nitrocellulosique, au cours de laquelle il se forme des combinaisons moins nitrées et se produit un départ gazeux. Notamment, le bioxyde d'azote dégagé donne, au contact de l'air, du peroxyde d'azote, lequel, en présence d'humidité, se transforme en acide nitreux et acide nitrique. Grâce à cette formation d'acides, la décomposition peut, dans certains cas, s'accélérer (autocatalyse); surtout, si l'on considère la masse colloïdale compacte des poudres sans fumée, qui s'oppose à une élimination facile des produits de la décomposition et à un échange calorifique convenable avec le milieu extérieur. De cette dernière circonstance, il résulte une élévation de température de la masse, ce qui active encore la réaction (loi exponentielle); il peut alors survenir une inflammation spontanée ou un abondant dégagement de vapeurs nitreuses.

La présence de substances étrangères, dans la nitrocellulose, modifie profondément l'allure de sa décomposition, sous l'influence de la chaleur. On observe, tantôt une accélération, tantôt une régularisation, tantôt un ralentissement. Ce dernier cas est, à priori, intéressant.

MITTASCH (1) a bien étudié la question. La magnésie ralentit nettement la décomposition, l'urée l'accélère, le kieselguhr la régu-

(1) MITTASCH. Zeit. f. angew. chem. 1903, p. 929.

larise parfaitement. Le carbonate de soude agit différemment, suivant les conditions dans lesquelles il est introduit. Le carbonate de chaux retarde légèrement la décomposition du coton-poudre instable.

CROSS et LUCK (1) ont montré que les sels de plomb stabilisaient la nitrocellulose. Il en est de même avec l'alcool (2).

Le contact de la rouille avec les poudres colloïdales en provoque la décomposition (3).

STOKES et WEBER (4) indiquent que l'incorporation de 20 % d'oxyde de zinc au celluloïde augmente légèrement sa vitesse de décomposition, sous l'influence de la chaleur.

Industriellement, on a exploité l'influence retardatrice, exercée par certaines substances, sur la décomposition de la nitrocellulose. C'est ainsi que l'on introduit, actuellement, dans les explosifs, des « stabilisants », qui fixent les vapeurs nitreuses, en donnant des composés stables et inoffensifs. Un assez grand nombre de stabilisants ont été proposés; citons: le carbonate de chaux, l'alcool amylique (mauvais), la diphenylamine (un des meilleurs), la vaseline (5), le camphre, l'huile de ricin, l'urée (?), la guanidine, etc...

Il nous reste à examiner l'action de la lumière sur les nitrocelluloses. Il n'est pas douteux qu'elle soit préjudiciable à leur conservation.

BERTHELOT et GAUDECHON (6) ont étudié la stabilité des divers types de poudres sans fumée, vis-à-vis des rayons ultra-violets. Ils ont démontré que ces radiations agissent par processus catalytique. Tous les explosifs à base de nitrocellulose se décomposent rapidement, sous leur influence, de la même manière qu'ils le font au contact de la chaleur, de l'humidité ou de l'air. Ils donnent les mêmes gaz: N, N²O, NO, CO, CO², dans des proportions analogues. Les expériences ont été réalisées en atmosphère inerte de CO² ou d'azote, en évitant la décomposition des explosifs par une température trop élevée.

HOLMES et PATRICK (7) ont observé que le celluloïde, imprégné d'acide acétique ou d'acétone et soumis à la lumière ultra-violette, devient brun et cassant, avec libération de gaz. Le liquide adsorbé et le gel lui-même sont décomposés par la lumière.

(1) CROSS et LUCK. *Jl. of. the Soc. of chem. ind.* 1900, 19, p. 642.

(2) BERGMANN-YUNCK. *Zeit. f. angew. chem.* 1904, p. 982.

(3) GIRARD et IOOSS. *Moniteur Scientifique*, 1913, p. 677.

(4) STOKES et WEBER. (*Loc. cit.*).

(5) DELPECH. *C. R.* 1919, 169, p. 537.

(6) BERTHELOT et GAUDECHON. *C. R.* 1911, 153, p. 1220.

(7) HOLMES et PATRICK. *Jl. of. Phys. Chem.* 1922, 24, p. 95.

Enfin, d'après ANGELI (1), on ne connaît pas encore exactement la nature de tous les produits qui prennent naissance dans la décomposition des poudres sans fumée, sous l'influence de la chaleur ou de la lumière. Outre l'azote et les oxydes d'azote dégagés, il est probable qu'il se forme des acides organiques. L'auteur a constaté que les poudres à réaction acide ne sont pas toujours les plus instables.

(1) ANGELI. Zeit. f. das ges. schiess. u. spreng. 1922, 17, p. 115.

CHAPITRE II

ROLE DU CAMPHRE DANS LE CELLULOÏDE

La nature du complexe solide camphre-nitrocellulose est encore discutée (1). SCHUPPHAUS (2) suppose qu'il se forme une sorte de combinaison chimique, entre le camphre et la nitrocellulose. Il se base sur le fait que la chaleur de combustion du celluloïde est moindre que celles de ses constituants. En réalité, il ne faut voir là qu'une simple conséquence de ce que le camphre et la nitrocellulose dégagent de la chaleur, quand on les mélange. Il n'y a donc aucune preuve de combinaison chimique. De plus, le pouvoir rotatoire d'une solution acétonique de camphre et de nitrocellulose est égal à la somme des pouvoirs rotatoires respectifs du camphre et de la nitrocellulose.

DUBOSC (3) considère le celluloïde comme un « camphrogel » de nitrocellulose, où le camphre joue le rôle de milieu dispersant. Les essais de HYATT ont montré, en effet, que lorsqu'on soumet, dans une presse, un mélange de nitrocellulose et de camphre à la température de 175°, la nitrocellulose se dissout rapidement dans le camphre fondu. On obtient un « camphrosol », se transformant, par refroidissement,

(1) SPROXTON. Third report on colloïd chem. London, 1920, p. 82.

(2) SCHUPPHAUS. Dictionnaire de chimie appliquée de THORPE. Ed. 1912, vol. I, p. 705.

(3) DUBOSC. Caout. et Gutta-Percha, 1919, p. 9803.

dissement, en un « camphrogel », qui n'est pas autre chose que le cellulôïde.

A froid, pour se dissoudre dans le camphre, la nitrocellulose exige un milieu intermédiaire: l'alcool. Au cours de la dissolution, la nitrocellulose solide adsorbe le camphre de la phase liquide, en donnant une masse de cellules de gel renfermant une pseudo-solution de nitrocellulose dans l'alcool camphré. Au cours du travail subséquent de pétrissage, les cellules se rompent et l'alcool s'évapore; mais, il n'y a aucune séparation de phase « suspensoïde » ou solide. Tandis qu'avec les pseudo-celluloïdes, préparés à l'aide des substituts du camphre, il y a séparation du « suspensoïde ». Il en résulte la formation d'un agrégat, n'ayant que de très faibles propriétés de cohésion. La masse perd alors sa transparence, devient laiteuse, blanche ou opaque. Les produits manufacturés sont alors durs, peu plastiques et cassants.

La plasticité du cellulôïde, à 80°, est due à la formation d'une phase liquide interne. La rigidité et l'élasticité, à la température ordinaire, sont dues à l'absence de phase liquide.

Parmi les substituts du camphre qui ont été proposés (1), nous ne retiendrons que l'acétanilide, le mannol ou éthylacétanilide, le cellulol ou paracrésylsulfamide, le métacellulol, le phosphate triphénylique, le phosphate tricrésylique.

Certains substituts du camphre sont colorés, d'autres ne sont pas stables, d'autres sont acides. L'acétanilide et le mannol se saponifient assez rapidement. Le mannol donne des pseudo-celluloïdes mous, qui durcissent en devenant cassants. Son odeur et la coloration qu'il prend à la lumière solaire constituent des objections sérieuses à son emploi. Généralement, ces substituts ne s'emploient pas seuls, mais simultanément avec le camphre.

Dans le cellulôïde, les propriétés mécaniques de la nitrocellulose sont profondément modifiées par le camphre (2). La résistance spécifique à la rupture est abaissée, mais l'allongement est augmenté. Du reste, lorsqu'on augmente la teneur en camphre, on constate que la résistance spécifique diminue, tandis que l'allongement croît. Beaucoup de camphre conduit à un cellulôïde facilement déformable et rayable. Au contraire, une faible quantité de camphre donne naissance à un cellulôïde très dur (3).

Au point de vue de la stabilité du cellulôïde, HERVÉ (4) croit

(1) CLÉMENT et RIVIÈRE. Caout. et Gutta-Percha, 1911, p. 4777, 4858, 5061. — FARSON et BYRON. J1. ind. engin. chem. 1921, 13, n° 10, p. 893. — SACHS et BYRON. Caout. et Gutta-Percha, 1921, p. 11152 et 1922, p. 11197.

(2) CLÉMENT et RIVIÈRE. Caout. et Gutta-Percha, 1911, p. 5323.

(3) Brevet français 446.270, 1912.

(4) HERVÉ. (Loc. cit.).

que le camphre intervient seulement pour diminuer la vitesse de décomposition de la nitrocellulose, et non pas pour la stabiliser. Au contraire, pour ATSUKI (1), le camphre est bien un stabilisant. Pour des celluloïdes essayés après 14 mois de conservation, la stabilité augmente avec la dose de camphre, tout au moins jusqu'à une certaine limite (30 % environ). Il en est de même pour la nitrocellulose extraite de ces celluloïdes.

Au cours de l'évaporation du solvant intermédiaire, dans la fabrication du celluloïde, il se produit de grandes pertes de camphre. Mais, par la suite, dans la conservation des films cinématographiques à la température ordinaire, par exemple, il est peu probable que le camphre s'évapore en totalité, avec le temps; seules, les régions superficielles se décamphrent.

En résumé, un celluloïde fabriqué avec une bonne nitrocellulose stable et du camphre naturel pur ne vieillit presque pas. Lorsque des phénomènes d'altération se manifestent à la longue, cela peut provenir de l'emploi de camphre impur (teneur en huile de camphre trop élevée) ou de succédanés tels que l'acétanilide et le mannol.

L'huile de ricin, que l'on fait généralement intervenir dans la fabrication des films, rancit très vite. Il en résulte un jaunissement des films, qui, de plus, deviennent cassants.

(1) ATSUKI. (Loc. cit.).

CHAPITRE III

VISCOSITÉ DES COLLODIONS DE NITROCELLULOSE

L'étude des relations existant entre la viscosité et la composition des collodions de nitrocellulose, d'une part, et la viscosité et les phénomènes dont ces collodions sont le siège, d'autre part, est une question extrêmement importante aux deux points de vue théorique et pratique.

Si on mélange une nitrocellulose avec un solvant approprié, on obtient, après un certain temps, une solution colloïdale plus ou moins épaisse, suivant les conditions. Cette solution possède les caractères des « émuloïdes », en raison de son grand frottement interne, c'est-à-dire de sa haute viscosité.

Cette viscosité est très variable; elle dépend d'une quantité de facteurs, dont les principaux sont :

- I. — Traitements subis par la cellulose, avant nitration.
- II. — Conditions de nitration de la cellulose.
- III. — Constitution de la nitrocellulose.
- IV. — Nature du solvant. Solubilité et concentration de la nitrocellulose.
- V. — Action du temps.
- VI. — Action de la chaleur.
- VII. — Action de la lumière.
- VIII. — Action de substances étrangères.

I. — TRAITEMENTS SUBIS PAR LA CELLULOSE, AVANT NITRATION

BERL et KLAYE (1) ont signalé que les nitrocelluloses préparées à partir du coton blanchi trop énergiquement donnaient des collodions peu visqueux. Ils se sont d'abord attachés à préparer des échantillons d'oxy et d'hydrocelluloses, par les procédés connus. Dans les mêmes conditions de nitration, les nitrates les plus élevés sont fournis par la cellulose pure. La viscosité de solutions acétoniques d'éthers nitriques de la cellulose pure est incomparablement plus grande que celle des nitrates d'oxy et d'hydrocelluloses, de même teneur en azote et obtenus à la même température.

ATSUKI a observé la même chose pour des solutions alcool-camphrées.

Dans une récente étude, PUNTER (2) a parfaitement mis en évidence l'influence des traitements subis par le coton, sur la qualité et la viscosité de la nitrocellulose qui en dérive. Au cours de la purification du coton, le traitement qui modifie le plus la cellulose est l'ébullition avec la soude. La réduction de l'agrégat moléculaire se fait par la chaleur seule, plus rapidement en présence d'eau, encore plus rapidement en présence de soude. Les changements s'effectuent à des taux différents, pour les diverses celluloses brutes; mais, finalement, si le traitement est suffisamment violent, la température étant le facteur principal, le produit final est le même. Au-delà, des changements plus profonds ne peuvent être apportés que par des modifications chimiques de la cellulose.

Il existe une relation nette, entre les propriétés de la nitrocellulose finie et les propriétés de la cellulose à partir de laquelle elle a été préparée; si bien, que l'on peut déterminer d'avance la nature de la cellulose brute et les traitements à lui faire subir, pour obtenir une nitrocellulose de viscosité voulue.

On savait déjà que le chauffage du coton, à 100°, et au-dessus, dans des gaz inertes, occasionnait une dépolymérisation de la cellulose et que les nitrocelluloses obtenues ensuite donnaient, avec l'éther-alcool, des solutions peu visqueuses (DE CHARDONNET).

LEYSIEFFER (3), qui a étudié la cellulose de bois, dit que l'espèce, le mode d'obtention et le traitement de la cellulose influent fortement sur la viscosité. Des traitements intensifs la diminuent, une forte proportion de γ cellulose l'augmente. Les nitrocelluloses de coton montrent de plus grandes viscosités que les nitrocelluloses de bois.

(1) BERL et KLAYE. Zeit. f. das gesam. schiess. u. spreng. 1907, p. 381. — Moniteur Scientifique, 1910, p. 103.

(2) PUNTER. JI. of the soc. of chem. ind. 1920, 39, p. 333 T.

(3) LEYSIEFFER. Kolloïdchem. Beihefte 1918-19, 10, p. 145.

En tous cas, tous les auteurs s'accordent à reconnaître que la viscosité d'une nitrocellulose est directement liée à la viscosité de la cellulose dont elle dérive.

II. — CONDITIONS DE NITRATION DE LA CELLULOSE

Un résumé de la question a été donné par SCHWARZ (1); des études très complètes ont été entreprises par NISHIDA (2), en vue de la fabrication du celluloïde, et par LEYSIEFFER (3), sur la cellulose de bois, à cause de la guerre qui priva l'Allemagne de coton.

a) *Température du bain*

GUTTMANN (4), PIEST (5), SCHWALBE (6), LEYSIEFFER sont d'accord pour dire que la viscosité de la nitrocellulose décroît, lorsque la température de nitration croît. Plus la température du bain de nitration est élevée, plus la nitrocellulose obtenue est riche en azote et plus sa solubilité est grande. Pour des températures de nitration inférieures à 0°, on obtient de très fortes valeurs de la viscosité.

La nitration du coton à température trop élevée affaiblit considérablement la fibre. Elle devient fragile et tend à se réduire en poudre. Cet affaiblissement, mis à profit pour la préparation de certains collodions, est fâcheux, lorsqu'on transforme la nitrocellulose en collodions pour applications photographiques (7).

b) *Composition du bain*

BRULEY (8) s'est occupé le premier du sujet. SCHWALBE dit, que la viscosité de la nitrocellulose est en relation étroite avec la teneur en eau du mélange nitrant. BERL et KLAYE ont trouvé que, plus la concentration en acides est grande, plus la richesse en azote de la nitrocellulose est grande et plus la viscosité de ses collodions est élevée.

(1) SCHWARZ. Zeit. f. chem. u. ind. der Kolloïde, 1913, 12, p. 32. — Moniteur Scientifique, 1915, p. 49.

(2) NISHIDA. Kunststoffe, 1914, p. 81. — Caout. et Gutta-Percha, 1914, p. 8103 et 8200.

(3) LEYSIEFFER. (Loc. cit.).

(4) GUTTMANN. Zeit. f. das gesam. sch. u. spreng. 1900.

(5) PIEST. Zeit. f. das gesam. sch. u. spreng. 1910, 5, p. 409. — Zeit. f. angew. chem. 1911, 24, p. 963 et 1913, 26, p. 24.

(6) SCHWALBE. Chemie der Zellulose, p. 302.

(7) NAMIAS. Moniteur Scientifique, 1918, p. 5.

(8) BRULEY. Mémor. Poud. et Salp., 8, p. 111.

NISHIDA, qui a travaillé sur des solutions de nitrocellulose dans l'alcool camphré, conclut que la teneur en eau du bain de nitration n'a pas d'effet marqué sur la viscosité. Cependant, le pourcentage de 18 % est préférable aux autres. Le rapport de l'acide nitrique à l'acide sulfurique du bain est très important, au point de vue viscosité de la nitrocellulose. Les proportions de 17 % d'acide nitrique et 65 % d'acide sulfurique donnent la nitrocellulose la plus visqueuse et sont recommandées pour la fabrication du celluloïde.

LEYSIEFFER a observé que la viscosité de la nitrocellulose croît, lorsque la teneur du mélange nitrant en acide nitrique croît. Mais, si la teneur en acide nitrique égale ou dépasse la teneur en acide sulfurique, la viscosité diminue. Cette diminution est plus forte pour un bain riche en eau, que pour un bain pauvre en eau. Dans le cas où la teneur en acide nitrique n'atteint pas la teneur en acide sulfurique, une augmentation de la teneur en eau, depuis 0 jusqu'à 11 %, entraîne une augmentation de viscosité. Si la teneur en eau dépasse 11 %, la viscosité diminue.

D'après ATSUKI, lorsque la nitration est effectuée au moyen d'un mélange d'acide nitrique et d'eau, la nitrocellulose obtenue est trop peu visqueuse, pour convenir à la fabrication du celluloïde.

c) Degré de nitration

La plupart des auteurs reconnaissent que ce sont les celluloses les plus nitrées, qui fournissent les solutions les plus visqueuses. Mais, alors que LUNGE (1), SCHWALBE n'ont pas observé de relation directe, entre la teneur en azote et la viscosité, BERL et KLAYE, PIEST, et surtout LEYSIEFFER, disent qu'il existe une relation étroite, entre la teneur en azote d'une nitrocellulose et la viscosité de sa solution acétonique. La viscosité est d'autant plus grande que la teneur en azote est plus élevée.

Enfin, NISHIDA, ATSUKI (2), qui opéraient sur des sols dans l'alcool camphré, ne sont pas tout à fait d'accord. Le premier n'arrive à aucune relation entre la teneur en azote et la viscosité; le second trouve que la viscosité augmente, en général, avec la teneur en azote, sans que cette règle soit absolue.

(1) LUNGE. Zeit. f. angew. chem. 1906, p. 2051. — Jl. Amer. chem. soc. 1901, 23, p. 527.

(2) ATSUKI. Jl. of Fac. Engin. Tokio Imper. Univ. 1922, t. 13, n° 1, p. 1. — Chimie et Industrie, 1924, vol. 11, n° 1, p. 133. — Rev. gén. des colloïdes, 1924, p. 114.

d) *Durée de la nitration*

D'une manière générale, la viscosité décroît, lorsque la durée de la nitration augmente. LUNGE suppose qu'il se produit, pendant la nitration, une dépolymérisation de la cellulose et la formation d'oxy et d'hydrocelluloses.

D'après LEYSIEFFER, la viscosité est indéterminée, pendant les premières minutes de la nitration. Ensuite, elle augmente, jusqu'à la fin de l'accroissement du taux d'azote. Une action plus prolongée des acides nitrants diminue la viscosité.

e) *Lavage et stabilisation de la nitrocellulose*

Au point de vue stabilisation de la nitrocellulose, un grand nombre de lavages de courte durée sont plus efficaces qu'un petit nombre de lavages de longue durée. Mais, dans le premier cas, la nitrocellulose obtenue est moins visqueuse que dans le second. D'après PIEST, le dernier lavage d'une nitrocellulose stabilisée provoque un abaissement sensible de la viscosité.

PUNTER dit que l'introduction des groupements —NO^2 dans l'agrégal cellulosique le rend susceptible d'une modification ultérieure, amenée, par exemple, par le chauffage de la nitrocellulose. Cette modification est accélérée par la présence de l'eau. Comme pour la cellulose, une modification ultérieure plus profonde est obligatoirement accompagnée d'un changement chimique. D'après les graphiques montrant les modifications subies par les nitrocelluloses, au cours des traitements d'ébullition, il semble que, dans chaque cas, le produit final soit une nitrocellulose ultime.

ATSUKI trouve, que la nitrocellulose la plus stable est obtenue après 9 heures d'ébullition dans une eau renfermant 0,0375 % SO^4H^2 ; par contre, la viscosité diminue de moitié. L'acide acétique donne la même stabilité, mais la viscosité est conservée.

En ce qui concerne les traces d'acides présentes dans la nitrocellulose mal stabilisée, LUNGE dit qu'elles ont une influence sur la viscosité des solutions éthéro-alcooliques; la viscosité est diminuée. Au contraire, PIEST trouve que la viscosité de solutions acétoniques ou éthéro-alcooliques de nitrocelluloses stables ou instables n'est pas modifiée, lorsque ces solutions sont faiblement ou fortement acidifiées.

NISHIDA a observé que les nitrocelluloses instables ou celles qui contiennent de l'acide nitrique libre montrent toujours une très basse viscosité, quand on les dissout dans l'alcool camphré.

f) *Blanchiment de la nitrocellulose*

Les nitrocelluloses fortement blanchies donnent, en général, des collodions de viscosité réduite.

III. — CONSTITUTION DE LA NITROCELLULOSE

DUCLAUX et Mme WOLLMANN (1) ont démontré, récemment, l'hétérogénéité physique de tous les échantillons de nitrocellulose. Ils utilisent la méthode de précipitation fractionnée, de la façon suivante : La nitrocellulose est dissoute dans l'acétone, puis précipitée progressivement, par addition d'eau ou d'un mélange d'eau et d'acétone. Ils obtiennent alors une série de précipités, de viscosités décroissantes. Chaque précipité peut être fractionné, à son tour, comme la nitrocellulose initiale.

C'est ainsi que, dans une expérience sur une nitrocellulose de viscosité 0.100 (2), ils obtinrent une fraction de tête, de viscosité 0.603, et une fraction de queue, de viscosité 0.013. Du côté des faibles viscosités, la théorie impose une limite, qui correspond à une viscosité voisine de celle des solutions vraies. Du côté des grandes viscosités, une limite infranchissable semble peu probable. On peut donc extraire, d'une nitrocellulose commerciale, une nitrocellulose définie, possédant des constantes physiques également définies.

La teneur en azote des différentes fractions d'une même opération est sensiblement la même. Autrement dit, l'analyse physique de la nitrocellulose ne s'accompagne pas d'une analyse chimique.

La précipitation fractionnée des nitrocelluloses réalise un classement par ordre de grosseur micellaire. Les solutions visqueuses correspondent aux micelles les plus grosses ; les solutions fluides, aux micelles les plus fines. Sous ce rapport, les ultra-filtres permettent une analyse physique des nitrocelluloses plus avantageuse que la précipitation fractionnée.

En mesurant la pression osmotique de solutions acétoniques de nitrocellulose, à la même concentration, on la trouve d'autant plus forte que les micelles sont plus fines et les solutions moins visqueuses.

Des remarquables expériences de DUCLAUX et Mme WOLLMANN, il ne faut pas conclure à une parfaite homogénéité chimique de la nitrocellulose. WEISSENBERGER (3) a montré et expliqué qu'il n'en est pas ainsi. La vitesse de diffusion des acides, à travers la cellulose, avec les procédés actuels de nitration, n'étant pas du même ordre que la vitesse des réactions auxquelles on la soumet.

DE BRUIN (4) considère une nitrocellulose commerciale comme un mélange de « nitrocelluloses simples », ainsi que nous l'avons précé-

(1) DUCLAUX et Mme WOLLMANN. Bull. soc. chim. 1920, t. 27, p. 414.

(2) Les viscosités sont données en unités C. G. S., pour des solutions acétoniques à 2 %.

(3) WEISSENBERGER. Zeit. f. das. gesam. sch. u. spreng. 1921, 16, p. 89 et 99.

(4) DE BRUIN. (Loc. cit.).

demment exposé. D'autre part, il montre que la solubilité des nitrocelluloses, dans le mélange éther-alcool, diminue, lorsque leur teneur en azote augmente. Le graphique obtenu lui prouve encore l'existence d'une énnéanitrocellulose (11,96 % N), entièrement soluble, d'une décanitrocellulose (12,75 % N), partiellement soluble, et d'une endécanitrocellulose (13,47 % N), complètement insoluble. Il admet aussi qu'il existe deux décanitrocelluloses isomères, l'une soluble dans l'alcool-éther, l'autre insoluble.

KUGELMASS (1) a étudié l'action de l'éther anhydre ou de l'alcool absolu, aux très basses températures, sur une nitrocellulose à 11,9 % d'azote. Avec l'éther, il obtient un sol, qu'il centrifuge à très grande vitesse. La solution colloïdale restante renferme un éther nitrique à 11,2 % d'azote, correspondant, par conséquent, à l'octanitrocellulose. Avec l'alcool absolu et en opérant de la même manière, il isole un éther nitrique à 14,02 % d'azote, correspondant alors à la dodécanitrocellulose. Il conclut que dans les nitrocelluloses ordinaires, l'octanitrocellulose est le constituant soluble dans l'éther, tandis que la dodécanitrocellulose est le constituant soluble dans l'alcool.

Enfin, ATSUKI a établi que, dans le cas d'une nitrocellulose à haut titre d'azote, le titre d'azote de la partie soluble dans l'alcool camphré est plus faible que celui de la partie insoluble. Pour une nitrocellulose à bas titre d'azote, c'est l'inverse. Ceci prouve encore bien l'hétérogénéité des nitrocelluloses ordinaires.

IV. — NATURE DU SOLVANT. — SOLUBILITÉ ET CONCENTRATION DE LA NITROCELLULOSE

De nombreux travaux ont été publiés sur cette question. Mais, comme ils ne se sont pas toujours succédés méthodiquement, l'exposé en est rendu assez délicat.

La viscosité d'un collodion croît très rapidement, avec sa concentration. D'après SCHWARZ (2), les solutions de nitrocellulose à plus de 3 %, dans l'alcool camphré à 50 %, sont si visqueuses, qu'il est impossible d'étudier leur viscosité, par la méthode d'écoulement. Avec une nitrocellulose à 11,05 % d'azote, c'est l'alcool camphré à 50 % qui donne les collodions les plus visqueux ; les moins visqueux sont obtenus avec l'acétone ; ceux préparés avec l'éther-alcool 4/3 se placent entre les précédents.

Une étude fut faite sur les relations existant entre la richesse en camphre et la viscosité des collodions. Les expériences portent sur

(1) KUGELMASS, Rec. tr. chim. Pays-Bas, 1922, 41, p. 751 et 755.

(2) SCHWARZ. (Loc. cit.).

des alcools camphrés à 10, 40 et 70 %, tenant en solution une même nitrocellulose. La viscosité est en raison inverse de la richesse en camphre; ce qui concorde avec le fait qu'un celluloïde est d'autant meilleur qu'il est plus riche en camphre. Au cours de ces essais, les phénomènes de « vieillissement » interviennent fâcheusement; les mélanges contenant peu de camphre commencent, dès la concentration de 3 %, à donner des résultats incertains.

NISHIDA (1) trouva exactement le contraire. L'addition de camphre ou de ses substituts à un collodion à l'alcool camphré augmente sa viscosité.

Certaines nitrocelluloses sont solubles dans l'alcool éthylique. PRIEST avait annoncé que la solubilité de la nitrocellulose dans l'alcool absolu augmente d'autant plus, que le coton a été plus fortement blanchi. SCHWARZ (2) a observé la même chose et a montré, en outre, que la teneur en eau du bain de nitration, la température et la durée de la nitration, la dessiccation de la cellulose avant la nitration, la stabilité de la nitrocellulose, la pureté de l'alcool employé étaient autant de facteurs influençant la solubilité de la nitrocellulose dans l'alcool.

DE MOSENTHAL (3) a constaté qu'une nitrocellulose précipitée de sa solution, puis dissoute à nouveau, donne un collodion moins visqueux que le premier. « Peut-être, dit-il, pourrait-on arriver, en répétant tant de nombreuses fois l'opération, à atteindre une limite de l'état « moléculaire suffisamment reculée, pour que la détermination du « poids moléculaire, au moyen des méthodes connues, fût possible ».

En 1912, BAKER (4) inaugura une série de travaux très précis, qui font la lumière sur les résultats, parfois en désaccord, obtenus par ailleurs et que nous allons exposer maintenant. Ce premier travail est relatif à la viscosité de mélanges d'éthers et d'alcools. Lorsque des alcools « associés » sont mélangés à des éthers, un phénomène de dissociation des premiers se manifeste. La viscosité de tels mélanges est alors plus faible que celle calculée à partir de la viscosité des composants. On pourrait croire que les éthers agissent comme diluants, en déplaçant l'équilibre:



Ainsi, la nitrocellulose se dissoudrait dans le mélange alcool-éther, car l'alcool s'y trouve dissocié; tandis que l'alcool associé ne serait pas un dissolvant pour elle. En réalité, une telle explication est

(1) NISHIDA. (Loc. cit.).

(2) SCHWARZ. Caout. et Gutta-Percha, 1914, p. 7964, 8199 et 8359.

(3) DE MOSENTHAL. Jl. of the Soc. of chem. ind. 1911, 30, p. 782.

(4) BAKER. Jl. of the chem. soc. 1912, 101, p. 1409.

erronée; il faut admettre que le phénomène de dissociation est lié à la formation d'un complexe alcool-éther, lequel possède la propriété de dissoudre certaines nitrocelluloses.

Les courbes, pourcentages d'éthers/viscosités, pour divers mélanges éthéro-alcooliques, sont très variables. Certaines présentent un minimum (alcool éthylique — phénétol, alcool éthylique — anisol), d'autres pas (alcool méthylique — phénétol, alcool méthylique — anisol). Aucune distinction parfaite ne peut être faite entre ces deux genres de courbes. Enfin, la relation de LEES (1), qui permet de calculer la viscosité d'un mélange éthéro-alcoolique, est purement empirique et d'une application strictement limitée.

En 1913, BAKER (2) montra que le meilleur dissolvant d'un échantillon donné de nitrocellulose est celui qui fournit la solution de plus basse viscosité. Il trouva que la viscosité des solutions de nitrocellulose obéit à la loi :

$$\eta = \eta_0 (1 + ac)^K$$

η et η_0 sont, respectivement, les viscosités de la solution et du dissolvant; c est la concentration; a et K sont des constantes, dépendant à la fois du dissolvant et du corps dissous. Les conclusions de OST (3), d'après lesquelles la cellulose et la cellulose mercerisée sont identiques, au point de vue constitution chimique, sont inadmissibles, comme le prouve l'étude de la viscosité des solutions de leurs nitrates. Enfin, l'auteur émet une nouvelle hypothèse, sur les phénomènes d'association dans les liquides.

En ce qui concerne spécialement le calcul des viscosités, NISHIDA trouva que la viscosité d'un mélange de deux nitrocelluloses est approximativement donnée par la formule :

$$\frac{m A + n B}{m + n}$$

où A représente la viscosité de la première nitrocellulose, dont on prend un poids m , et B la viscosité de la deuxième nitrocellulose, dont on prend un poids n .

Plus tard, reprenant le travail de BAKER, DUCLAUX et M^{me} WOLLMANN (4) donnèrent la formule approchée suivante, pour la viscosité des solutions de nitrocelluloses :

$$\eta = \eta_0 \times 10^{Kc}$$

où η_0 représente la viscosité du solvant, c la concentration et K est

(1) LEES. Phil. Mag. 1901 (vi) 1, p. 128.

(2) BAKER. Jl. of the chem. soc. 1913, 103, p. 1653.

(3) OST. Zeit. f. angew. chem. 1911, 24, p. 1892.

(4) DUCLAUX et Mme WOLLMANN. (Loc. cit.).

une constante indépendante de la concentration et du solvant. Ce coefficient K, caractéristique d'une nitrocellulose donnée, a reçu le nom de « viscosité spécifique ». Grâce aux viscosités spécifiques, on peut calculer la viscosité d'un mélange de nitrocelluloses, connaissant celles des constituants.

En 1920, GIBSON et Mac CALL (1) constatèrent que la viscosité des solutions, à la même concentration de 4 %, d'une nitrocellulose à 12,2 % d'azote, dans le mélange éther-alcool, dépend des proportions respectives d'éther et d'alcool présentes dans le dissolvant. Ainsi, une viscosité minima se manifeste, pour le rapport éther/alcool = 55/45, en volumes. Si le rapport précédent croît ou décroît, la viscosité augmente jusqu'à l'obtention de maxima, correspondant aux rapports éther/alcool = 80/20 et 30/70. Le meilleur dissolvant de la nitrocellulose utilisée est celui qui correspond au rapport éther/alcool = 55/45. Plus on s'éloigne de cette composition, plus les collodions obtenus ont une tendance marquée à « mûrir » avec le temps. Leur viscosité augmente peu à peu et ils finissent souvent par se prendre en gelée.

En modifiant la concentration des collodions, le phénomène reste le même; une viscosité minima est toujours obtenue, lorsque le rapport éther/alcool, pour le dissolvant, est voisin de 55/45. Par contre, la teneur en azote de la nitrocellulose influence nettement la position du minimum de viscosité. Plus la teneur en azote est élevée, plus le dissolvant optimum doit être riche en éther. Ainsi, pour une nitrocellulose à 11,8 % d'azote, la viscosité minima est obtenue avec éther/alcool = 50/50; pour une nitrocellulose à 12,55 % d'azote, il faut éther/alcool = 70/30.

Le minimum de viscosité est encore largement influencé par l'origine et les traitements subis par la nitrocellulose; mais il n'est pas affecté par l'addition d'une substance étrangère, comme la nitroglycérine.

À la même époque, MASSON et Mac CALL (2) examinèrent l'influence de l'eau, sur la viscosité des solutions acétoniques de nitrocellulose. Un collodion à l'acétone anhydre possède une viscosité plus élevée qu'un collodion acétonique contenant des traces d'eau. Par addition de quantités croissantes d'eau, la viscosité continue à décroître, puis passe par un minimum et augmente à nouveau. S'il y a plus de 12 % d'eau dans l'acétone, le solvant obtenu ne disperse pas la nitrocellulose, mais la gélatinise encore jusqu'à un certain point. Le meilleur dissolvant acétone-eau est celui qui donne la viscosité

(1) GIBSON et Mac CALL. *Jl. of the Soc. of chem. ind.* 1920; 39, p. 172. — *Moniteur Scientifique*, 1923, p. 125.

(2) MASSON et Mac CALL. *Jl. of the chem. soc.* 1920, 117, II; p. 819.

minima; mais, sa composition n'est pas constante, pour toutes les nitrocelluloses, et dépend également de la concentration.

Il semble que l'exposé de SPROXTON (1), sur les dissolvants des éthers de la cellulose, ait servi de guide, pour des recherches ultérieures. S'appuyant sur les travaux de BAKER et celui de BRAMLEY (2), l'auteur indiquait qu'il serait intéressant d'établir les courbes composition/viscosité de mélanges liquides binaires, contenant, en solution, un poids constant d'un éther cellulosique. Dans beaucoup de cas, des minima seraient observés, qui correspondraient toujours aux dissolvants optima. La découverte de ces derniers pourrait être faite par une autre méthode : le meilleur dissolvant d'un éther cellulosique donné étant celui qui fournit le collodion pouvant supporter la plus grande dilution, avec un non-solvant miscible, comme l'éther de pétrole, sans qu'il y ait précipitation. Une comparaison rigoureuse entre les deux méthodes serait intéressante.

En effet, MARDLES (3) publia d'abord une longue étude sur la solubilité des éthers cellulosiques dans toute une série de mélanges liquides binaires et ternaires. Il détermine cette solubilité de deux manières: soit en plaçant, dans un tube à essai, 5 cmc. de collodion cellulosique, à la concentration de 5 %, qu'il soumet au refroidissement et notant la température où l'opalescence apparaît, soit en ajoutant de l'heptane à un collodion, à la concentration de 5 % et à la température de 20°, et notant le volume nécessaire pour amener un trouble.

Peu après, MARDLES (4) montra qu'il existe une étroite relation entre le pouvoir dissolvant d'un mélange de deux liquides pour un éther cellulosique et la viscosité de la solution. En utilisant les données de GIBSON et Mac CALL, MASSON et Mac CALL, Anna von FISCHER (5), sur la viscosité des sols de nitrocellulose, et les résultats qu'il obtint lui-même, sur le pouvoir dissolvant, il a pu construire des courbes qui présentent, dans les deux cas, une très grande ressemblance. Notamment, il montre que le pouvoir dissolvant de l'alcool camphré pour la nitrocellulose augmente et la viscosité des solutions diminue, lorsque la proportion de camphre augmente. En résumé, un mélange dissolvant optimum dissout la nitrocellulose facilement, donne les solutions les moins visqueuses, les plus claires et les plus stables avec le temps. La légère variation de composition d'un mélange

(1) SPROXTON (Loc. cit.). L'auteur n'avait pas encore connaissance des travaux de GIBSON et Mac CALL et de MASSON et Mac CALL.

(2) BRAMLEY. *Jl. of the chem. soc.* 1916, 109, 1, p. 10, 434, 469 et 496.

(3) MARDLES. *Jl. of the soc. of chem. ind.* 1923, 42, p. 127 T.

(4) MARDLES. *Jl. of the soc. of chem. ind.* 1923, 42, p. 207 T.

(5) Anna von FISCHER. *Kolloïd. Zeits.* 1921, 29, p. 260.

dissolvant optimum avec la concentration en éther cellulosique, la température, etc..., résulte de ce que la solution de l'éther cellulosique, dans le mélange binaire de liquides, est essentiellement un système ternaire.

ATSUKI (1) a étudié, très sérieusement, la solubilité et la viscosité des nitrocelluloses dans l'alcool camphré. La solubilité est conditionnée par trois facteurs: 1° la teneur en azote de la nitrocellulose; 2° la teneur en camphre du dissolvant; 3° le degré de modification de la cellulose, avant nitration.

Une nitrocellulose normale montre une solubilité maxima, dans l'alcool camphré à 8 %, lorsque sa teneur en azote est de 11 %. Pour une teneur en azote supérieure, la dissolution ne peut être obtenue qu'avec un alcool plus riche en camphre. Si la teneur en azote est supérieure à 12,3 % ou inférieure à 9,87 %, la nitrocellulose ne se dissout pas dans l'alcool camphré; sauf, si la cellulose a subi des modifications, au cours de la nitration. De même, la présence d'oxy et d'hydrocelluloses, dans la cellulose, avant nitration, augmente la solubilité de la nitrocellulose dans l'alcool camphré.

Pour une nitrocellulose donnée, la solubilité augmente avec la teneur en camphre du dissolvant. ATSUKI caractérise une nitrocellulose, par son « indice de camphre ». C'est la quantité minima de camphre, en solution alcoolique, nécessaire pour dissoudre complètement la nitrocellulose examinée. Une nitrocellulose pour celluloïde doit avoir un indice de camphre compris entre 8 et 10.

La viscosité des solutions alcoo-camphrées de nitrocellulose est conditionnée par les mêmes facteurs que la solubilité. En ce qui concerne le degré de nitration et le degré de modification de la cellulose, leur influence a déjà été examinée. Relativement à la teneur en camphre du dissolvant, lorsqu'elle augmente, la viscosité des solutions diminue d'abord, puis augmente ensuite. La viscosité minima se manifeste pour environ 35 % de camphre dans le dissolvant.

Il ressort de ce travail que, pour fabriquer un celluloïde de valeur, l'on doit employer une nitrocellulose d'indice de camphre 8-10 et la dissoudre dans l'alcool camphré à 35 %.

Enfin, ATSUKI a répété les expériences de MASSON et Mac CALL, avec l'alcool camphré comme solvant. Aussi bien avec des alcools camphrés à 10, 30 et 50 %, la viscosité est minima pour 4,5 à 5 % d'eau dans le dissolvant. Pour une teneur en eau plus élevée, la viscosité augmente, et, pour 10 à 12 % d'eau, la nitrocellulose précipite. Il faut d'autant plus d'eau, pour cette précipitation, que le dissolvant est plus riche en camphre et que la cellulose a été plus modifiée, avant nitration.

(1) ATSUKI. (Loc. cit.).

V. — ACTION DU TEMPS

La nature colloïdale des solutions de nitrocellulose fait prévoir certains phénomènes, qu'on ne rencontre pas dans la chimie moléculaire. Parmi eux, le « vieillissement » des collodions est particulièrement intéressant. Il se traduit par des changements dans la viscosité, en fonction du temps; la viscosité augmentant ou diminuant.

PIEST étudia, pendant vingt-et-un jours, une solution, à 2 %, de coton-poudre dans l'acétone. Après ce temps, la viscosité de la solution n'avait que peu diminué. Dans les mêmes conditions de concentration et après le même temps, la viscosité d'une solution acétonique de coton-collodion avait diminué davantage, et, le même produit donna, avec l'éther-alcool, une solution qui devint finalement complètement fluide. PIEST observa cependant que la viscosité de certaines solutions augmentait, au lieu de diminuer.

SCHWARZ étudia des solutions de nitrocellulose, à 1 et 3 %, dans l'alcool camphré à 50 %. Après un temps plus ou moins long, il se produit un état de stabilité relative, durant une certaine période, aussi bien avec les solutions étendues qu'avec les solutions concentrées. Puis, à un moment donné, la viscosité commence manifestement à croître. Il conclut que les collodions à 1 % ne subissent pas de modification notable, mais que les collodions concentrés se modifient d'autant plus, avec le temps, que leur concentration et leur viscosité sont plus grandes.

NISHIDA dit que les solutions de nitrocellulose dans l'alcool camphré prennent une situation stable, après un certain laps de temps. Autrement dit, l'arrangement moléculaire s'établit d'une manière définitive et la viscosité devient constante, s'il ne se produit pas de variation dans le pourcentage de solvant.

MASSON et Mac CALL ont constaté que la viscosité d'un collodion acétonique augmente après sa préparation, même au repos, pour atteindre très rapidement un maximum; après quoi, elle diminue lentement avec le temps. La présence d'eau dans l'acétone ne modifie pas le phénomène. GIBSON et Mac CALL ont observé une augmentation rapide de viscosité des collodions éthéro-alcooliques, après leur préparation. Ce qui n'empêche pas ces collodions de se fluidifier, ensuite, progressivement, avec le temps. Mais, plus la composition du mélange éther-alcool s'écarte de la valeur optima, plus le collodion met de temps pour arriver au maximum de viscosité.

Il faut donc envisager les phases suivantes, au cours de la solubilisation de la nitrocellulose: d'abord une absorption du solvant, puis la dispersion du gel formé, enfin, un changement dans la phase dispersée, qu'on peut attribuer à une modification dans l'état de cohésion des atomes. S'il s'agit d'acétone ou du mélange éther-alcool à sa

valeur optima, l'absorption du solvant et la dispersion du gel sont très rapides. Tandis que, pour d'autres mélanges éthéro-alcooliques, l'absorption du solvant et le gonflement du colloïde continuent même après la dispersion.

LEYSIEFFER trouva que les solutions acétoniques de nitrocellulose deviennent d'autant plus fluides, avec le temps, qu'elles étaient primitivement plus visqueuses.

VI. — ACTION DE LA CHALEUR

D'une manière générale, la viscosité d'un collodion diminue lorsque la température s'élève.

SCHWARZ a étudié l'influence de la température, sur la viscosité d'un collodion à l'alcool camphré, préalablement soumis à une maturation convenable. La température du collodion fut portée à 60° et la viscosité mesurée, à des intervalles de 10°, pendant la période de chauffage et pendant celle du refroidissement. La courbe températures/viscosités est formée de deux branches symétriques, par rapport à la parallèle aux ordonnées passant par la température maxima de 60°. Cette symétrie démontre la réversibilité des phénomènes provoqués par les variations de la température.

FRIC (1) étudia les modifications subies par la nitrocellulose et les poudres sans fumée, sous l'action de la chaleur, à 80° et 110°. Il constata que ces produits donnent des solutions acétoniques d'autant plus fluides, qu'ils ont été chauffés plus longtemps.

Plus tard, FRIC (2) constata que des solutions de poudre sans fumée, soumises à l'action de la chaleur, à 60°, 85°, 92° et 100°, diminuent progressivement de viscosité. Le tracé des courbes temps/viscosités montre, au cours de la première heure, un abaissement rapide de la viscosité ; puis, elles deviennent rectilignes, indiquant une vitesse de transformation constante, croissant avec la température.

Les travaux de FRIC furent repris et développés par DUCLAUX (3), dans une série d'expériences particulièrement intéressantes, en ce qui concerne la coordination des résultats. Il étudie comparativement l'altération des nitrocelluloses et la diminution de viscosité de leurs solutions, après qu'elles ont subi l'action de la chaleur, à 100° et 110°. Il arrive aux conclusions suivantes : quand une nitrocellulose est chauffée, elle perd du poids et la viscosité de ses solutions diminue. Il existe une relation étroite entre ces deux phénomènes ; en pratique,

(1) FRIC. C. R. 1912, 154, p. 31.

(2) FRIC. C. R. 1921, 173, p. 82.

(3) DUCLAUX. Bull. soc. chimiq. 1921, 29, p. 374.

la connaissance d'une des deux quantités suffit à déterminer l'autre. L'étude des variations de viscosité d'une nitrocellulose, au cours d'un chauffage prolongé, donne un très bon moyen de suivre sa dégradation et, par suite, de déterminer sa stabilité. La détermination de la stabilité, par les mesures de viscosité, présente de sérieux avantages sur les méthodes courantes et ne semble pas leur être inférieure, au point de vue sensibilité.

Ajoutons que des brevets ont été pris (1), revendiquant l'action de la chaleur sur les nitrocelluloses, pour diminuer la viscosité de leurs solutions.

VII. — ACTION DE LA LUMIÈRE

Mac DONALD (2) a étudié l'action de la lumière sur la viscosité des collodions. Une solution acétonique de nitrocellulose à 2,5 % avait une viscosité deux fois plus faible que sa viscosité initiale après sept jours d'exposition à la lumière solaire diffuse. Des solutions témoins, conservées pendant le même temps à l'obscurité, n'avaient subi qu'un très faible abaissement de viscosité. Du reste, il proposait à DE MOSENTHAL de rechercher, si l'action de la lumière sur les collodions n'avait pas, pour conséquence, une diminution de grandeur de la molécule nitrocellulosique.

SCHWARZ n'arriva pas à reproduire l'expérience précédente; dans les mêmes conditions, il n'observa que des variations de viscosité causées, soit par des phénomènes de vieillissement, soit par des différences de température.

Cependant, FRIC (3) a signalé, récemment, que la mesure de la viscosité d'une solution acétonique de poudre sans fumée permet de suivre l'action décomposante subie par celle-ci, sous l'influence des rayons ultra-violet. Il expose des échantillons de poudre au rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure et constate que leur viscosité diminue d'autant plus, que la durée de l'irradiation est plus grande. Au lieu de faire agir la lumière ultra-violette sur la poudre, on peut la faire agir sur ses solutions; les résultats ne changent pas et sont même plus marqués. Après une chute rapide de la viscosité, pendant la première heure, on observe ensuite une fluidification régulière, correspondant à une vitesse de transformation constante.

Un brevet a été pris (4) revendiquant l'action des rayons ultra-

(1) U. S. P. 1.411.669, 1922, A. W. PHILLIPS. — B. F. 549.265, 1922, A. W. PHILLIPS.

(2) Mac DONALD. *Jl. of the soc. of chem. ind.* 1911, 30, p. 785.

(3) FRIC. (*Loc. cit.*).

(4) U. S. P., 1.397.915.

violet sur la nitrocellulose, afin d'obtenir des solutions à haute concentration.

VIII. — ACTION DE SUBSTANCES ÉTRANGÈRES

SCHWARZ constata que l'addition de 1 % d'urée, à une solution de nitrocellulose dans l'alcool camphré, déjà stable au point de vue de la viscosité, provoque une augmentation de 10 à 15 % de celle-ci. Au contraire, il n'apparaît aucun phénomène remarquable, si l'on utilise une plus forte dose d'urée.

NISHIDA (1) étudia, très complètement, l'influence de certaines substances minérales et organiques, sur la viscosité de solutions de 6 gr. de nitrocellulose dans 300 cc. d'alcool camphré à 36 %. Il signale que les résultats obtenus diffèrent de ceux donnés par les solutions acétoniques ou éthérées de nitrocellulose.

Parmi les sels minéraux neutres, les sulfates augmentent généralement la viscosité des collodions, sauf le sulfate de cuivre, qui la diminue. Les chlorures produisent des effets très irréguliers; ceux d'ammonium, de calcium, de fer, augmentent nettement la viscosité. A moins de 10 % du poids de la nitrocellulose, il en est de même avec le chlorure stanneux. Les nitrates diminuent la viscosité des collodions; le nitrate d'urane est celui qui donne les effets les plus réguliers. Les résultats précédents se rapprochent beaucoup de ceux obtenus en soumettant la nitrocellulose, après son blanchiment, à l'action des solutions salines. En général, les sels qui accroissent la stabilité de la nitrocellulose, accroissent aussi sa viscosité.

Tant que la teneur en humidité de la nitrocellulose ne dépasse pas 7 %, la viscosité d'un collodion ne varie pas. Mais, si cette teneur augmente, la viscosité diminue parallèlement.

En général, les bases organiques agissent comme stabilisants de la nitrocellulose; elles ont pour résultat immédiat d'augmenter la viscosité des collodions à l'alcool camphré (Diphénylamine, acétanilide, benzidine, urée).

L'addition de divers solvants, à un collodion, abaisse sa viscosité (Acétone, alcool méthylique, triacétine, solution saturée de Na_2S). L'addition d'huile augmente, au contraire, cette viscosité (Huiles de ricin, de bœuf, de yé, de niri).

Les effets des acides organiques sont très variables. Généralement, les acides aromatiques n'ont que de faibles effets et abaissent, presque toujours, la viscosité des collodions (acides phtalique, salicy-

(1) NISHIDA. (Loc. cit.).

lique, tannique), tandis que les acides gras l'augmentent (acides oxalique, acétique, citrique, tartrique, oléique).

L'action des phénols est très remarquable; ils augmentent généralement la viscosité (phénol, pyrogallol, acide picrique, résorcine, naphthols).

Enfin, NISHIDA signale qu'un ébranlement, le passage d'un courant électrique, par exemple, affecte l'agrégat moléculaire du colloïde et augmente sa viscosité. De semblables variations de la viscosité ont été souvent constatées, lorsqu'on traite le celluloïde dans les malaxeurs.

MASSON et Mac CALL (1) ont constaté que la combinaison acétochlorure de calcium, soluble dans l'acétone anhydre, augmente considérablement la viscosité des collodions acétoniques. La présence d'un peu d'eau neutralise fortement cet effet coagulant.

CONCLUSIONS

De l'ensemble des travaux précédemment analysés, on tire des indications extrêmement utiles, pour la fabrication d'un celluloïde d'excellente qualité. A ce sujet, les récentes recherches d'ATSUKI sont parmi les plus intéressantes. La plasticité, la dureté, le brillant, la résistance dynamométrique d'un celluloïde sont en relation, non seulement avec la qualité et la quantité des plastifiants, mais aussi avec la solubilité et la viscosité de la nitrocellulose. Les nitrocelluloses à très haute ou très basse viscosité donnent les celluloïdes les moins résistants au dynamomètre. Mais, les celluloïdes à haute viscosité sont durs et brillants, tandis que ceux à basse viscosité sont fragiles et ternes. Il y a donc une viscosité optima de la nitrocellulose, pour produire un bon celluloïde.

Nous ne pouvons passer sous silence les questions relatives à l'inflammation spontanée et à l'explosion du celluloïde. Elles ont été

(1) MASSON et Mac CALL. (Loc. cit.).

sévèrement discutées par plusieurs auteurs (1), à la suite d'incendies dans les manufactures. Le celluloïde est, certes, un produit inflammable, qui présente certains dangers, bien moins grands, cependant, que la nitrocellulose qu'il renferme. Ces dangers se rencontrent surtout au cours de sa fabrication et de sa transformation en objets, moins dans son utilisation; en tous cas, des précautions peuvent être prises et les dangers sont alors moins grands que ceux qui existent pour certains produits d'un emploi journalier. Les attaques systématiques dirigées contre une matière plastique, qui possède des qualités remarquables, n'ont, sans doute, pas uniquement pour but d'éviter des catastrophes. Tous les chercheurs sérieux nient l'inflammation spontanée; la décomposition spontanée sans flamme est tout au plus à craindre, avec le celluloïde fabriqué à l'aide d'une mauvaise nitrocellulose.

Quant à l'évolution colloïdale du celluloïde, même d'excellente qualité, elle se manifeste surtout dans le cas des films cinématographiques. Ceux-ci deviennent, avec l'usage, cassants et friables. C'est ce que nous avons essayé d'expliquer. KIESER (2) attribue cette détérioration à la dessiccation de la mince couche de gélatine de l'émulsion photographique et, surtout, aux sollicitations mécaniques du support, dans les appareils de projection. A ce point de vue, le celluloïde se comporterait comme tous les métaux. Il rejette toute croyance en une évaporation des restes de solvant, en une action des substances étrangères, et, même, en une décomposition spontanée.

(1) Voyez, par exemple: WILL. Zeit. f. angew. chem. 1906, p. 1377; *Moniteur Scientifique*, 1907, p. 181. — A. VOIGT, J. BRONN et K. VOIGT. Zeit. f. angew. chem. 1905, p. 1720, 1976 et 2002; 1906, p. 237 et 287; *Moniteur Scientifique*, 1907, p. 190. — PANZER. Oester. chem. Zeitung. 1910, p. 198; *Moniteur Scientifique*, 1911, p. 334. — PANZER. Zeit. f. angew. chem., 22, p. 1831; *Moniteur Scientifique*, 1911, p. 338. — DEMARET. *Chimie et Industrie*, 1922, vol. 8, n° 3, p. 559.

(2) KIESER. *Phot. Ind.*, 1922, p. 333.

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PRELIMINAIRES

Les expériences suivantes ont été effectuées, pour la plupart, sur des produits de l'industrie, à savoir :

- 1° Du coton-poudre ;
- 2° Des bandes cinématographiques à base de nitrocellulose et de camphre.

COTON-POUDRE. — Le coton-poudre est celui des anciens Etablissements PLANCHON, de Lyon, dénommé « Coton-poudre B pour pelli-cules ». Deux échantillons ont été examinés.

Le premier, que nous appellerons B_I, présente une teneur en azote voisine de 12,5 %. Il fournit des sols acétoniques de moyenne viscosité.

Le second, que nous appellerons B_{II}, présente une teneur en azote d'environ 12 % et fournit des collodions acétoniques moins visqueux que ceux du précédent.

BANDES CINÉMATOGRAPHIQUES. — Elles proviennent des Établissements PATHÉ et sont dites « Phényloïd ». Deux échantillons ont été également examinés.

Le premier échantillon donne à l'analyse :

Nitrocellulose	79,2 %
Matières fixes	3,6 %
Camphre et produits volatils.....	17,2 %

La nitrocellulose présente une teneur en azote de 10,5 %.

Le deuxième échantillon a pour composition :

Nitrocellulose	83 %
Matières fixes	2 %
Camphre et produits volatils.....	15 %

La nitrocellulose présente une teneur en azote de 11,2 %.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES FILMS DE NITROCELLULOSE

La chaleur provoque, dans les films de nitrocellulose, une série de phénomènes complexes, difficilement séparables les uns des autres et qui sont liés aux constitutions physique et chimique de ces matières. Ces phénomènes sont, a priori, de trois ordres :

1° Elimination de l'humidité, du camphre et des solvants volatils résiduels qui ont concouru à la fabrication du film ;

2° Modification dans l'édifice colloïdal représenté par la dispersion de la nitrocellulose dans le camphre ;

3° Altération chimique du dérivé nitré de la cellulose ;

et peuvent être appréciés :

1° Par la perte de poids que subit le produit essayé ;

2° Par les variations de viscosité des sols obtenus à divers moments de l'expérience ;

3° Par des mesures dynamométriques.

Malheureusement, chacune de ces mesures n'est pas relative à un seul genre d'altération ; de là naissent des difficultés pour une explication précise des résultats expérimentaux. Cependant, il est possible,

jusqu'à un certain point, de tourner la difficulté, en étudiant l'action de la chaleur à des températures très différentes, par exemple vers 15°, vers 50° et vers 100°.

Les essais suivants ont été effectués sur les bandes cinématographiques non perforées et non émulsionnées « Phényloid » (premier échantillon). Nous en avons déterminé d'abord la composition par la méthode suivante (1) : 2 gr. du produit sont traités par l'acétone dans un ballon jaugé, et, après dissolution, le volume est complété à 50 cmc. On laisse écouler exactement 25 cmc. du collodion obtenu dans 150 cmc. de benzène, en agitant vivement. La nitrocellulose précipitée se rassemble autour de l'agitateur, sous la forme d'une masse molle, qui se contracte et durcit peu à peu. On la lave dans le benzène pur et finalement on passe le tout sur filtres équilibrés. La nitrocellulose est séchée à la température ordinaire, puis à 35° et pesée.

Le filtrat benzénique est concentré par distillation d'abord, puis évaporé à sec, à la température ordinaire, dans un cristalliseur de verre taré. On porte ensuite à l'étuve, à 60°, jusqu'à poids constant. On obtient ainsi la quantité des matières fixes : huile de ricin, solvants lourds, plastifiants. Par différence, on déduit les matières volatiles du film : camphre, solvants légers, humidité.

Nous avons trouvé :

Nitrocellulose	79,2 %
Matières fixes	3,6 %
Matières volatiles	17,2 %

La teneur en azote de la nitrocellulose, déterminée au moyen du nitromètre de LUNGE, était de : 10,5 %

A) ETUDE DE LA PERTE DE POIDS A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE

Plusieurs fragments de bande cinématographique, d'une longueur d'environ 20 cm. et d'un poids d'environ 2 gr., ont été suspendus, à 2 mètres du sol, dans une salle obscure, dans laquelle la température avoisinait 15°. Régulièrement, toutes les vingt-quatre heures, les fragments furent repesés à la balance sensible, cela pendant vingt-quatre jours. Les résultats obtenus fournissent une courbe indécise, par suite des variations de l'état hygrométrique de l'atmosphère et de l'hygroscopicité accentuée que nous avons toujours observée chez la nitrocellulose et les lames minces de celluloïde.

(1) NICOLARDOT et VOURLAUD, *Chimie et Industrie*, vol. 2, nos 11-12, p. 1317, 1919.

Néanmoins, les pertes de poids paraissent, dans l'ensemble, se stabiliser avec le temps et nous pouvons tracer la courbe ci-après (fig. 1) à l'aide des valeurs régulières suivantes :

Tableau 1

Temps d'exposition	Pertes de poids % gr. de film
5 jours	0,58
12 —	0,83
22 —	0,94

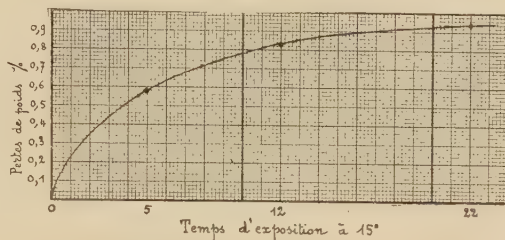


Figure 1

Ces résultats prouvent qu'à la température ordinaire, les lames minces de cellulose ne perdent qu'une très faible proportion des matières volatiles qu'elles renferment ; autrement dit, l'altération constatée n'est que superficielle et laisse prévoir, pour le produit, une structure compacte et imperméable.

B) ACTION DE LA CHALEUR AUX TEMPÉRATURES MOYENNES

I. — Etude de la perte de poids

Les essais suivants ont été exécutés de la même manière que précédemment, les échantillons étant suspendus dans une vaste étuve à régulateur maintenue à la température de 40°, avec circulation d'air.

Les mesures, poursuivies durant trente-sept jours, sont consignées dans le tableau ci-dessous et portées sur le graphique 2.

Tableau 2

Temps d'exposition à 40°	Pertes de poids % gr. de film
1 jour	1,2
2 jours	1,7
3 —	1,9
6 —	2,4
8 —	2,6
10 —	2,7
12 —	2,8
14 —	2,9
21 —	3,0
27 —	3,1
34 —	3,15
37 —	3,12 (?)

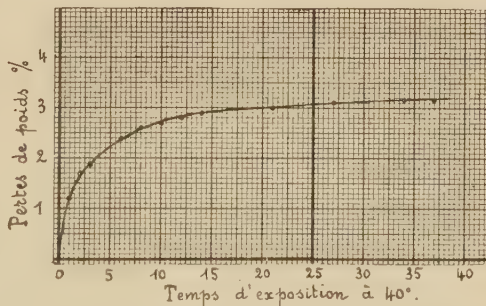


Figure 2

Après dix-sept jours, la perte de poids d'un échantillon était de 2,95 %. L'analyse, effectuée selon la méthode exposée, donnait :

Nitrocellulose	82,4 %
Matières fixes	4,0 %
Matières volatiles	13,6 %

Mais, si l'on effectue les calculs par rapport au poids de l'échantillon avant son entrée dans l'étuve, on obtient :

Nitrocellulose	79,9 %
Matières fixes	3,8 %
Matières volatiles	16,3 %

En tous cas, la teneur en azote de la nitrocellulose était de : 10,5%.

De même, après trente-sept jours, un autre échantillon fournissait à l'analyse :

Nitrocellulose	82,3 %
Matières fixes	3,4 %
Matières volatiles	14,3 %

ou, en tenant compte du poids avant chauffage :

Nitrocellulose	79,7 %
Matières fixes	3,3 %
Matières volatiles	17,0 %

Teneur en azote de la nitrocellulose : 10,6 %.

Tous ces résultats tendent nettement à prouver que les bandes cinématographiques, exposées à la température de 40°, ne perdent que des solvants volatils résiduaux et une très faible quantité de camphre superficiel. Le camphre interne ne s'élimine pour ainsi dire pas. La perte de poids n'est bien sensible que jusque vers le quatorzième jour ; à ce moment, un certain état d'équilibre, entre la constitution du celluloïde et la température, paraît être atteint. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment, à la température ordinaire, et doit être rapproché de l'observation que le film utilisé, conservé en boîte métallique close, présentait, avant sa mise en expérience, une odeur forte caractéristique, camphrée, qui disparut après ce temps, aussi bien à la température ordinaire qu'à 40°.

Les résultats analytiques fournis accusent une augmentation du pourcentage de la nitrocellulose et un abaissement correspondant du taux des matières volatiles. D'autre part, en calculant par rapport au poids des échantillons avant chauffage, on obtient, pour la nitrocellulose, les matières fixes et les matières volatiles, des valeurs sensiblement égales à ce qu'elles étaient dans le film primitif. Les petites différences constatées proviennent uniquement de la valeur de la méthode d'analyse. Joint à la teneur en azote de la nitrocellulose, qui n'a pas varié, tout ceci prouve que la nitrocellulose reste inaltérée et

que les pertes de poids observées ne portent que sur les produits volatils.

II. — Etude de la viscosité des solutions du film

Dans l'étuve qui nous a servi pour la détermination des pertes de poids, nous avons disposé convenablement une quinzaine de fragments du film, chacun ayant été préalablement exactement pesé. Les poids différaient peu de 0,3 gr.. La température a été maintenue vers 45°. Les échantillons, après leurs temps respectifs de chauffage, ont été dissous dans l'acétone pure, à raison de 100 cc. par gramme du cellulose primitif.

Les viscosités des collodions obtenus, mesurées à l'aide du viscosimètre bien connu d'OSTWALD, sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau 3

Temps d'exposition du film à 45°	Viscosités des collo- dions acétoniques. à 1 %. Temps d'écoule- ment en secondes à la température de 11°-12°
0 heure	113
93 heures (4 ^e jour)	111
281 — (12 ^e —)	110
545 — (23 ^e —)	108
946 — (40 ^e —)	108 (?)
1599 — (67 ^e —)	104
2612 — (109 ^e —)	101

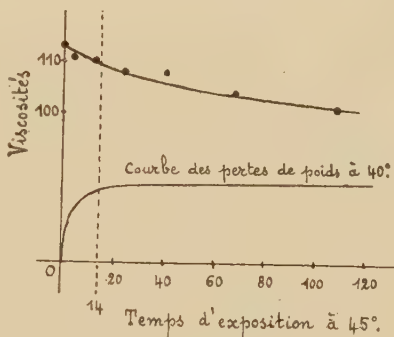


Figure 3

Nous devons rappeler qu'aux températures moyennes, la perte de poids n'est sensible que jusqu'au quatorzième jour. Durant cette période, la diminution constatée dans la viscosité peut être attribuée, partiellement, au départ des substances volatiles ; mais, si l'on remarque que ce phénomène n'entraîne qu'un défaut de 0,03 gr. environ de ces substances par 100 cc. d'acétone, il est probable qu'il n'influe que très peu sur le changement de viscosité de la solution colloïdale de nitrocellulose. En tous cas, la courbe des viscosités est d'allure régulière et ne présente pas d'analogie avec la courbe des pertes de poids à 40° établie antérieurement (Figure 3). Il faut donc chercher ailleurs l'explication de l'abaissement progressif de viscosité.

Une telle explication ne se trouve pas, non plus, dans l'altération chimique de la nitrocellulose. Nous avons déjà montré, plus haut, que cette nitrocellulose ne subissait pas de variation dans sa teneur en azote ; d'autre part, en maintenant du coton-poudre à la tempé-

rature de 45°, pendant des temps variables, nous avons obtenu les résultats constants suivants pour la viscosité de solutions de 1 gr. de cette matière dans 100 cc. d'acétone :

Tableau 4

Temps d'exposition du coton-poudre à 45°	Viscosités des solutions acétoniques à 1%. Temps d'écoulement, en secondes, à 11°-12°
0 heure	84
239 heures (10 ^e jour)	88 (?)
503 — (21 ^e —)	93 (?)
904 — (38 ^e —)	84
1557 — (65 ^e —)	84
2570 — (108 ^e —)	84

Par conséquent, il faut voir, dans cette chute progressive de viscosité, la conséquence d'une modification de la structure colloïdale du celluloïde. Cette modification, dont nous parlons pour la première fois, est extrêmement importante dans l'histoire du celluloïde et c'est sur elle que porte, principalement, le présent travail.

III. — Essais dynamométriques

Il convient de signaler, en premier lieu, ce qui se passe, lorsqu'on soumet une bande cinématographique à des efforts de traction (1). Tout d'abord, la bande s'allonge progressivement avec la charge; cet allongement caractérise, évidemment, l'élasticité de la matière. Ensuite, la bande continue à s'allonger sans que la charge varie; ce nouvel allongement correspond à une déformation permanente de la matière et caractérise, en quelque sorte, sa plasticité. Enfin, sous de nouvelles augmentations de la charge, la bande s'allonge encore légèrement, par élasticité, et se rompt.

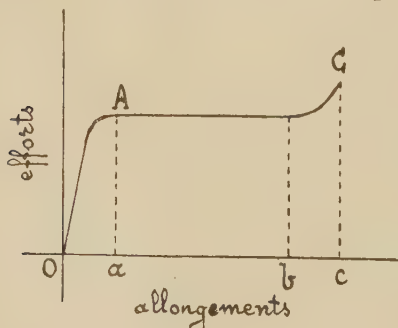


Figure 5

Le graphique 5 résume ceci. *Oa* représente l'allongement élastique correspondant à la charge d'élasticité *A*; *Ob* représente l'allongement total obtenu sous l'effort *A*; *Oc* représente l'allongement au moment de la rupture, laquelle se produit pour la charge *C*; *ab* représente l'allongement permanent après la rupture.

(1) Voyez CLÉMENT et RIVIÈRE, Caoutchouc et Gutta-Percha, 1911, p. 5156 et 5316.

Nos essais dynamométriques ont été effectués à l'aide de l'appareil de M. TESTENOIRE, destiné plus particulièrement à des mesures sur les tissus. Ils ont porté sur des bandes cinématographiques chauffées à l'étuve à 45° en même temps que les échantillons des précédentes mesures de viscosité. Les fragments installés sur le dynamomètre mesuraient 100 mm. de longueur, 34 mm. de largeur (largeur ordinaire des films) et 0,135 mm. d'épaisseur. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant; certaines mesures manquent, cela est dû, uniquement, à la difficulté que nous avons éprouvée pour les saisir avec l'appareil dont nous disposions.

Tableau 6

Temps d'exposition du film à 45°	Charge A Kgs	Allong. Oa %	Allong. Ob %	Charge C de rupture Kgs	Allong. Oc % à la rupture	Allong. ab % après rupture
I. 0 heure						
1 ^{er} essai	»	5	»	43,5	35	»
2 ^e —	»	5	»	45	37	»
3 ^e —	39	6	25	46	35	19
4 ^e —	»	6	»	43	31	»
Moyenne	39	5,5	25	44,4	34,5	19
II. 281 heures (12^e j.)						
1 ^{er} essai	43	6	25	48	32	19
2 ^e —	42,5	7	28	51,5	37	21
3 ^e —	42,5	6	27	51,5	38	21
Moyenne	42,7	6,3	26,7	50,3	35,7	20,3
III. 500 heures (21^e j.)						
1 ^{er} essai	45	6	»	46	24	»
2 ^e —	47	8	»	47	16	»
3 ^e —	46	7	24	52	34	17
4 ^e —	47	6	»	47	20	»
Moyenne	46,2	6,7	24	48	23,5	17
IV. 946 heures (40^e j.)						
1 ^{er} essai	42	6	»	47	34	»
2 ^e —	41	6	»	43	28	»
3 ^e —	41	6	»	43	25	»
4 ^e —	41	6	»	47	34	»
Moyenne	41,2	6	»	45	30,2	»
V. 1599 heures (67^e j.)						
1 ^{er} essai	33 (?)	»	20 (?)	46,5	24	»
2 ^e —	»	»	»	48	26	»
3 ^e —	»	»	»	45	24	»
4 ^e —	»	»	»	46	25	»
Moyenne	33 (?)	»	20 (?)	46,4	24,7	»
VI. 2612 heures (109^e j.)						
1 ^{er} essai	»	»	»	49,5	24	»
2 ^e —	»	»	»	50	26	»
3 ^e —	»	»	»	49,5	26	»
Moyenne	»	»	»	49,7	25,3	»

Il est impossible de tirer des conclusions intéressantes des chiffres précédents. Disons, de suite, que la méthode dynamométrique est trop grossière pour permettre d'apprécier les modifications de constitution du celluloïde.

Par chauffage, les matières volatiles résiduares et le camphre superficiel s'éliminant jusque vers le quatorzième jour, le film acquiert une plus grande « fermeté ». Ceci est la conséquence d'un durcissement de la couche externe. Nos mesures indiquent, en effet, une élévation de l'allongement élastique et de la charge d'élasticité. Également, la « ténacité » du film doit augmenter et l'allongement de rupture diminuer. C'est ce que l'on constate encore dans le tableau précédent.

C) ACTION DE LA CHALEUR AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

I. — *Etude de la perte de poids*

Deux séries d'expériences ont été faites.

En premier lieu, plusieurs échantillons de bande cinématographique, d'une longueur d'environ 20 cm. et d'un poids d'environ 2 gr., ont été disposés dans une étuve Wiesnegg maintenue à la température de 100°, avec circulation d'air.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant (graphique 7):

Tableau 7

Temps d'exposition à 100°	Pertes de poids % gr. de film
1 jour	4,3
3 jours	5,6
6 —	5,9
7 —	6,1
10 —	8,3
11 —	9,7
13 —	13,7

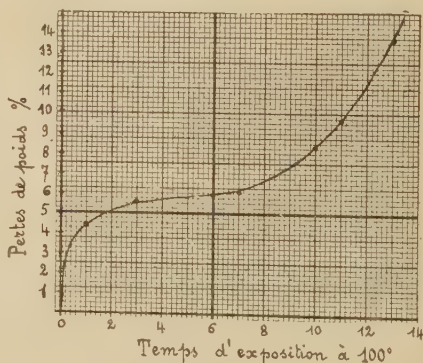


Figure 7

Après huit jours, l'un des échantillons avait perdu 8,9 % de son poids; il avait fortement bruni et ne possédait plus aucune souplesse, mais se cassait, avec un bruit sec, comme l'aurait fait du verre. Il fut soumis à l'analyse, ce qui permit les observations suivantes: la dissolution dans l'acétone est très rapide, car il n'y a, pour ainsi dire, pas de gonflement préalable de la matière; le collodion obtenu est teinté en jaune et ne possède qu'une faible viscosité. Ce collodion, ajouté au benzène, donne lieu à une séparation incomplète de la nitrocellu-

lose (α), non plus sous la forme d'un gel, mais de légers flocons qui se déposent lentement. Une partie de la nitrocellulose (β) reste donc en solution dans le mélange acétone 25 cc., benzène 150 cc. et ce n'est que par concentration, qui chasse l'acétone, que l'on provoque la précipitation de cette nitrocellulose.

Nous avons trouvé :

Nitrocellulose α	73,2 %	} 83,4 %
Nitrocellulose β	10,2 %	
Matières fixes	2,7 %	
Matières volatiles	13,9 %	

Ce qui fait, en calculant par rapport au poids de l'échantillon avant chauffage :

Nitrocellulose α	66,6 %	} 75,9 %
Nitrocellulose β	9,3 %	
Matières fixes	2,4 %	
Matières volatiles	21,7 %	

Après dessiccation, la nitrocellulose se présente sous la forme pulvérulente ; la teneur en azote est :

Nitrocellulose α	9,7 %
Nitrocellulose β	10,1 %

Un autre échantillon, après treize jours d'exposition à la température de 100°, avait perdu 13,7 % de son poids. A l'analyse, nous avons pu faire les mêmes observations que précédemment et nous avons obtenu :

Nitrocellulose α	70,2 %	} 79,2 %
Nitrocellulose β	9,0 %	
Matières fixes	4,9 %	
Matières volatiles	15,9 %	

ou, en calculant par rapport au poids de l'échantillon avant chauffage :

Nitrocellulose α	60,6 %	} 68,3 %
Nitrocellulose β	7,7 %	
Matières fixes	4,3 %	
Matières volatiles	27,4 %	

En résumé, à la température de 100°, la bande cinématographique subit une altération très accentuée. Cette altération passe, du reste, par deux périodes très distinctes. Jusqu'au sixième jour, la perte de poids va en se stabilisant ; le phénomène correspond, sans nul doute, à ce que nous avons déjà trouvé aux températures moyennes, c'est-à-dire au départ des solvants volatils résiduels et d'une partie du camphre du film. En second lieu, dès le septième jour, la courbe des pertes de poids se relève rapidement ; le celluloïde paraît avoir atteint

sa limite de résistance, c'est alors la nitrocellulose qui se décompose. Réellement, ce deuxième phénomène ne doit pas être confondu avec la décomposition d'un coton-poudre à la même température, car nous n'avons pas affaire à une combinaison chimique, mais à un système colloïdal solide. Les analyses d'échantillons prélevés aux huitième et treizième jours le prouvent. La matière devient brune, extrêmement fragile, se dissout rapidement dans l'acétone. On observe bien, vis-à-vis de la composition primitive, une diminution du pourcentage de nitrocellulose et une augmentation correspondante du pourcentage de la partie volatile, dans laquelle il faut comprendre maintenant, outre le camphre et les solvants résiduels volatils, des produits gazeux carbonés et azotés. Mais, on remarque aussi des variations considérables dans le taux des matières fixes; il faut voir là le résultat de la décomposition complexe de la nitrocellulose en présence de camphre, de solvants lourds, plastifiants, huile de ricin, etc...

Un fait essentiel à relever réside dans la solubilité d'une partie de la nitrocellulose dans le mélange acétone-benzène, laquelle est sensiblement plus riche en azote, partant moins altérée, que la portion principale. Nous ne pouvons nous empêcher de songer alors à une évolution, un « mûrissement » de la matière colloïdale, qui se superposerait à la décomposition chimique de la nitrocellulose. L'aspect pulvérulent de cette dernière substance est encore là pour le prouver.

Les résultats précédents ont été confirmés dans une seconde série d'essais exécutés différemment. Cinq grammes de bande cinématographique « Phényloïd » (2^e échantillon) ont été découpés en brins de dimensions 5 m/m. X 40 m/m. et placés, en pèse-filtre ouvert, dans une étuve à air maintenue à la température de 100°. Régulièrement, le pèse-filtre était retiré de l'étuve, bouché, mis à refroidir dans l'exsiccateur et pesé. Les nombres obtenus sont inscrits dans le tableau suivant (graphique 8):

Tableau 8

Temps d'exposition à 100°	Pertes de poids % gr. de film	Temps d'exposition à 100°	Pertes de poids % gr. de film	Temps d'exposition à 100°	Pertes de poids % gr. de film
1 heure	1,89	176,5 h. (8 ^e j.)	9,55	650 h. (28 ^e j.)	51,03
2 heures	2,24	205,5 — (9 ^e j.)	11,05	715 — (30 ^e j.)	53,37
7 —	2,93	246,5 — (11 ^e j.)	13,83	762 — (32 ^e j.)	54,67
23 — (1 ^{er} j.)	3,73	277 — (12 ^e j.)	17,51	834 — (35 ^e j.)	57,19
31 —	3,95	301 — (13 ^e j.)	20,83	882 — (37 ^e j.)	58,49
46 — (2 ^e j.)	4,33	343 — (15 ^e j.)	25,66	928 — (39 ^e j.)	59,44
52 —	4,52	391 — (17 ^e j.)	30,35	995 — (42 ^e j.)	60,57
58 — (3 ^e j.)	4,71	439 — (19 ^e j.)	34,71	1046 — (44 ^e j.)	61,45
75 — (4 ^e j.)	5,07	486 — (21 ^e j.)	38,69	1093 — (46 ^e j.)	61,96
123 — (6 ^e j.)	6,25	555 — (24 ^e j.)	44,45	1206 — (51 ^e j.)	62,83
151,5 — (7 ^e j.)	7,57	602 — (26 ^e j.)	48,60		

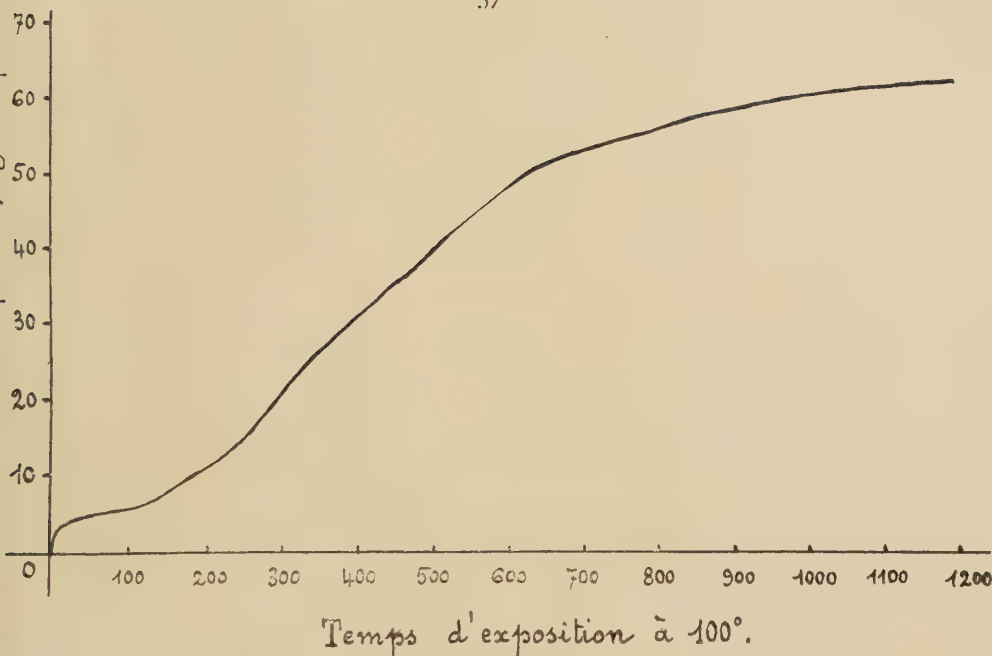


Figure 8

Nous retrouvons ici les deux périodes distinctes d'altération, mais avec les différences suivantes: le départ des produits volatils ne se produit surtout que durant cinq jours et avec une vitesse plus faible que précédemment; dès le sixième jour, le film se décompose, au contraire, beaucoup plus rapidement que dans le premier cas. Ceci tient uniquement à la composition du deuxième échantillon, qui est moins riche en matières volatiles que le premier et renferme une plus grande proportion d'une nitrocellulose plus riche en azote.

A partir du treizième jour, on constate un ralentissement progressif dans la décomposition, laquelle semble s'arrêter après une cinquantaine de jours. A ce moment, les brins de film avaient pris une coloration rouge foncé. L'odeur de produits nitreux fut surtout très nette entre le treizième et le seizième jour.

II. — Etude de la viscosité des solutions du film

Les essais suivants ont été effectués, exactement de la même manière qu'aux températures moyennes, sur des fragments de bande cinématographique (2^e échantillon) d'un poids approximatif de 0,25 gr. Ces fragments ont été disposés dans une étuve maintenue à la température de 100°.

Tableau 9

Temps d'exposition du film à 100°	Viscosités des collodions acétoniques, à 1%, en secondes, à la temp. 15°-16°	OBSV.
0	97	
5 heures	85	
14 — 1/4	48	Dissolution incomplète dans l'acétone
25 —	22	
38 — 3/4	17	
52 — 3/4	14,6	

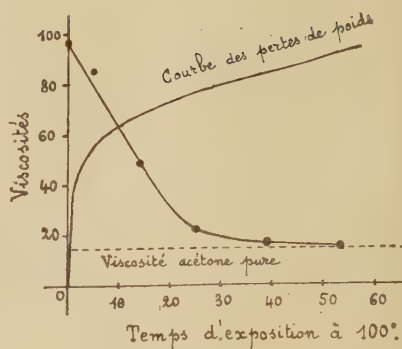


Figure 9

La courbe montre une chute très rapide de la viscosité due, en partie, à l'insolubilité d'une portion du film dans l'acétone. En effet, dès la 25^e heure de chauffage, on constatait, dans le collodion, une pellicule insoluble extrêmement mince, affectant la forme primitive du film. Cette observation coïncidait, du reste, avec le moment où l'échantillon était devenu très cassant. A la 53^e heure de chauffage, le film était jaune, presque opaque, très fragile, l'insoluble dans l'acétone était important; la viscosité tombe, effectivement, à celle de l'acétone pure, à la même température.

Il faut donc admettre, outre une évolution rapide de la matière colloïdale, l'altération très accentuée de la bande cinématographique, dès la deuxième journée de chauffage. La courbe des pertes de poids ne montre pas, dans ce cas, une transition nette entre le départ des substances volatiles et la décomposition de la nitrocellulose.

Quant à la portion insoluble, elle paraît renfermer une nitrocellulose partiellement dénitée; elle brûle encore vivement. Elle nous a échappé, directement, lors des essais sur la première bande cinématographique; peut-être, était-elle « peptisée » par la partie soluble, étant donné le collodion préparé à une concentration supérieure à 3,5 %. Il faut, en tous cas, rappeler que la première fraction α de nitrocellulose, la moins soluble, était moins nitrée que la fraction β , soluble dans le mélange acétone-benzène.

En somme, on peut dire qu'un film cinématographique s'altérera d'autant moins rapidement aux hautes températures, qu'il renfermera une plus forte proportion de camphre et une nitrocellulose pas trop riche en azote.

CHAPITRE II

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES FILMS DE NITROCELLULOSE

Lorsqu'il s'agit d'étudier l'action de la lumière solaire ou encore de l'arc électrique sur une substance quelconque, on utilise, très souvent, pour hâter le phénomène, la lampe en quartz à vapeur de mercure. Cet appareil émet une lumière particulièrement riche en radiations ultra-violettes.

Vis-à-vis de la bande cinématographique, l'action d'une telle lumière présente, naturellement, un grand intérêt.

Certains auteurs l'ont déjà étudiée sur les poudres sans fumée et leurs solutions acétoniques (1); le phénomène a même été proposé, sans succès, du reste, pour évaluer la stabilité de ces produits (2). Les expériences qui suivent ne sont donc qu'une extension au celluloïde de résultats acquis par ailleurs.

Nous avons exposé au rayonnement d'une petite lampe de laboratoire des fragments de bande cinématographique, pendant des

(1) Daniel BERTHELOT et GAUDECHON. *FRIC*. (Voyez partie bibliographique).

(2) M. BRIOTET. *Mémor. Poudres*, 1921, 18, nos 1-2, p. 185-207.

temps variables. Après chaque exposition, on pesait exactement 0,5 gr. du film que l'on dissolvait dans 20 cc. d'acétone et l'on déterminait la viscosité du collodion obtenu dans l'appareil BAUME-VIGNERON.

Tableau 10

Temps d'exposition du film	Viscosités des collodions acétoniques à 2,5 %. — Durées d'écoulement, en secondes, à la temp. 13°	Obsv.
0	15	Dissolution incomplète
100 heures	9,5	
200 —	7	
300 —	6	
400 —	6	
500 —	6	

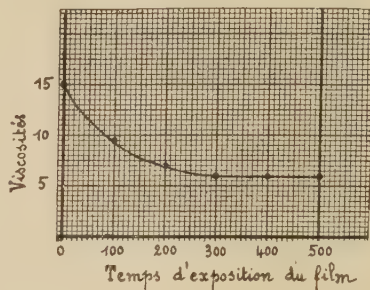


Figure 10

Un échantillon du même film, enfermé dans un tube de fer et placé à la même distance de la lampe, conserva, jusqu'à 500 heures, la viscosité 15. Il n'est donc pas possible que la chute de viscosité, enregistrée précédemment, provienne de l'élévation de température au voisinage de la lampe.

L'action de l'air ozonisé par les rayons ultra-violets serait plus à craindre; le film acquiert une odeur spéciale. Mais, si l'on répète l'expérience en le plaçant dans un tube de quartz rempli d'un gaz inerte, comme l'anhydride carbonique, on observe encore la même odeur. Cet indice de la décomposition du celluloïde ne semble pas lié à la présence de l'ozone.

Des mesures dynamométriques ont été encore effectuées. Elles montrent nettement un abaissement de la charge de rupture avec le temps.

Charge de rupture à l'origine:	36	36	36,4	Moyenne 36,1
Charge de rupture après 100 h.:	35	34	36	Moyenne 35
Charge de rupture après 200 h.:	32	31,5	32,5	Moyenne 32

La lumière ultra-violette occasionne donc, dans les bandes cinématographiques, des altérations analogues à celles provoquées par une haute température. Les phénomènes apparaissent cependant moins rapides et violents; notamment, l'évolution du colloïde joue ici un rôle plus important que la décomposition chimique dont on ne retrouve que les grandes lignes.

CHAPITRE III

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES COLLODIONS DE NITROCELLULOSE

I. — ÉVOLUTION DES COLLODIONS

Généralités. — Les faits exposés dans les chapitres précédents, joints aux connaissances acquises antérieurement, montrent nettement que la structure colloïdale du celluloïde est le siège de transformations constantes avec le temps, sous l'influence de facteurs tels que la température et la lumière.

Nous laissons de côté, pour le moment, les altérations relatives au départ des produits volatils et à la décomposition de la nitro-cellulose; la première n'étant pas très importante et la seconde ne se produisant qu'à température élevée, condition pratiquement incompatible avec la conservation des films cinématographiques.

Si l'on a vu parfois des échantillons de celluloïde se décomposer rapidement et même s'enflammer spontanément à la température ordinaire, ce ne sont là que des accidents qui ne se produisent pas pour un produit fabriqué avec une bonne nitrocellulose.

Il faut admettre avec DUBOSC (1) que le celluloïde est un « cam-

(1) Voyez partie bibliographique.

phrogel » de nitrocellulose, le camphre étant le milieu de dispersion. Cette hypothèse autorise un certain rapprochement entre le colloïde et les collodions ordinaires de nitrocellulose, ce qui facilite beaucoup l'étude de son évolution colloïdale. Les transformations dans la structure colloïdale du cellulôide sont très lentes, étant donné la nature solide du produit et la faible proportion du milieu de dispersion; elles sont pourtant semblables à celles qui se manifestent dans un collodion beaucoup plus rapidement.

Nous avons déjà observé que des bandes cinématographiques soumises à l'action de la chaleur ou de la lumière fournissent des solutions de moins en moins visqueuses; il nous faut montrer maintenant qu'il en est de même avec les collodions de nitrocellulose; de ce fait, l'hypothèse de DUBOSC se trouvera renforcée.

Organisation des expériences. — Pour étudier facilement l'action de la chaleur modérée sur un collodion, nous avons enfermé celui-ci dans une série de tubes de verre, de 20 à 25 centimètres de longueur et de 7 à 8 millimètres de diamètre, scellés à la lampe. Le remplissage des tubes, à l'aide d'une pipette, et leur fermeture sont des opérations délicates; mais, avec un peu d'habitude, on arrive à le faire très facilement et surtout très rapidement. Cette manière d'opérer évite toute évaporation durant le chauffage et permet le prélèvement facile d'un échantillon à n'importe quel moment.

Le dissolvant de la nitrocellulose employé est l'acétone pure, séchée longuement sur le chlorure de calcium, puis rectifiée en prenant la portion bouillant à point fixe. Nous avons rejeté le mélange éther-alcool, à cause de la grande volatilité de l'éther, des pertes qui en résultent au cours des manipulations et alors des erreurs grossières que cela entraîne dans les mesures de viscosité (1). Il faut proscrire également l'emploi d'un dissolvant composé, comme un éther-sel, qui peut se décomposer et donner lieu à des actions secondaires sur le colloïde.

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide du viscosimètre bien connu d'OSTWALD.

Première série d'expériences. — Nous avons étudié, en premier lieu, des collodions purs et additionnés de substances entrant dans la fabrication du cellulôide, comme le camphre et l'acétanilide, susceptibles d'influencer l'évolution colloïdale.

(1) GIBSON et Mac CALL, J. S. C. I., 1920, 39, 172/176 T. Nous rappelons que la viscosité d'un collodion à l'éther-alcool dépend de la composition de ce dernier mélange.

Tous les collodions ont été préparés en dissolvant 1 gr. 285 de coton-poudre B1 dans 90 cc. d'acétone.

Tableau 11

Temps de chauffage des collodions à la température de 45°	VISCOSITÉS EN SECONDES, A LA TEMP. DE 10°-11°, POUR LE COLLODION:				
	pur n° 1	pur n° 2	additionné de 0,5 gr. de camphre	additionné de 0,25 gr. de camphre	additionné de 1 gr. acétanilide
Avant chauffage	385	338 (?)	376	381	370
4 heures $\frac{1}{2}$	»	162	237	214	178
7 —	»	157	152	146	»
23 — (1 ^{er} jour)	»	88	95	100	88
41 —	»	64	»	»	»
47 — (2 ^e —)	»	»	65	64	»
71 — (3 ^e —)	»	»	60	57	67
96 — (4 ^e —)	»	»	»	»	60
119 — (5 ^e —)	79	»	»	»	»
169 — (8 ^e —)	»	»	43	43	56
245 — (11 ^e —)	»	»	43	43	35
259 — (11 ^e —)	60	»	»	»	»
545 — (23 ^e —)	51	»	»	»	»
744 — (31 ^e —)	43	»	»	»	»
791 — (33 ^e —)	44	»	»	»	»

D'une manière générale, la viscosité des collodions acétoniques diminue avec le temps, sous l'influence d'une élévation de température modérée. Cette chute de viscosité va en se stabilisant, pour atteindre un minimum, plus ou moins rapidement, suivant la composition du collodion, qui dépend, en particulier, de la nature du coton-poudre employé.

L'addition de camphre à un collodion diminue sa viscosité; nos résultats concordent donc avec ceux de SCHWARZ pour les collodions à l'alcool camphré. Il en est de même avec l'acétanilide. Il s'ensuit que ces collodions évoluent complètement plus rapidement que le collodion pur. En ce qui concerne le camphre, ces phénomènes s'expliquent du fait que ce produit est un excellent dissolvant de la nitrocellulose et facilite par conséquent sa dispersion dans l'acétone. Quant à l'acétanilide, il provoque, en général, une évolution irrégulière et rapide au début. Sa présence est donc néfaste.

L'abaissement de viscosité des collodions n'est pas un phénomène réversible, c'est-à-dire qu'avec le temps et à la température ordinaire, les divers collodions chauffés ne reprennent pas leur viscosité première. Nous avons conservé pendant 50 jours, après leur sortie de l'étuve, des échantillons de tous nos collodions et nous avons mesuré, à intervalles réguliers, leur viscosité. Elle a toujours été trouvée égale à 43 secondes, à 10°/11°.

Enfin, tous les collodions ont jauni pendant le chauffage, sans qu'il soit possible d'apprécier l'action du camphre ou de l'acétanilide sur cette coloration.

Deuxième série d'expériences. — Dès lors, il devient intéressant de connaître l'influence de la concentration sur le vieillissement des collodions. Dans une série de tubes de verre, nous avons introduit 0,1 gr. de coton-poudre et des quantités décroissantes d'acétone pure ou tenant en dissolution 0 gr. 02 d'une substance étrangère, comme le camphre, l'acétanilide, le cellulol. Les tubes ont été scellés; on a laissé s'opérer la dissolution de la nitrocellulose, puis ils ont été placés dans une étuve à 45° pendant 23 heures. Après refroidissement, les tubes sont ouverts et les collodions additionnés de quantités convenables d'acétone, pour égaliser toutes les concentrations à 0,1 gr. de coton-poudre dans 7 cc. d'acétone. On a alors déterminé les viscosités.

Tableau 12

Concentrations des collodions	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A LA TEMP. DE 11°				
	COTON-POUDRE BI			COTON-POUDRE BII	
	Sans autre substance	0,02 gr. de camphre	0,02 gr. d' acétanilide	0,02 gr. de camphre	0,02 gr. de cellulol
0,1 gr. coton-poudre 7 cc. acétone — C = 1,428 % N'a pas été chauffé	338 (?)	359	365	167	153
0,1 gr. coton-poudre 7 cc. acétone — C = 1,428 % + 0 cc. acétone après chauffage	76	107	61	64	86
0,1 gr. coton-poudre 6 cc. acétone — C = 1,66 % + 1 cc. acétone après chauffage	67	100	75	65	86
0,1 gr. coton-poudre 5 cc. acétone — C = 2 % + 2 cc. acétone après chauffage	85	98	88	72	73
0,1 gr. coton-poudre 4 cc. acétone — C = 2,5 % + 3 cc. acétone après chauffage	127	100	101	78	82
0,1 gr. coton-poudre 3 cc. acétone — C = 3,33 % + 4 cc. acétone après chauffage	163 (?)	200 (?)	121	79	92
0,1 gr. coton-poudre 2 cc. acétone — C = 5 % + 5 cc. acétone après chauffage	152	170	143	105 (?)	94
0,1 gr. coton-poudre 1,5 cc. acétone — C = 6,66 % + 5,5 cc. acétone ap. chauffage	170	159 (?)	142	92	87 (?)

Nous avons recommencé les mêmes expériences, d'une part avec le film « Phényloïd » (1^{er} échantillon), d'autre part avec un film spécial, sans camphre ni solvant lourd, préparé comme suit :

Coton-poudre BII 17 gr.
Huile de ricin pure 2 gr.
Alcool méthylique pur 82 gr.
Ether à 65° 76 gr.

Coulage sur glace et séchage à basse température.

Tableau 13

Concentrations des collodions	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A 10°/11°	
	Film sans camphre à l'huile de ricin	Phényloïd (1 ^{er} échantillon)
0,1 gr. de film 7 cc. acétone — C = 1,428 % N'a pas été chauffé	130	220
0,1 gr. de film 7 cc. acétone — C = 1,428 % + 0 cc. acétone après chauffage	67	99
0,1 gr. de film 6 cc. acétone — C = 1,66 % + 1 cc. acétone après chauffage	57	75
0,1 gr. de film 5 cc. acétone — C = 2 % + 2 cc. acétone après chauffage	51	70
0,1 gr. de film 4 cc. acétone — C = 2,5 % + 3 cc. acétone après chauffage	54	80
0,1 gr. de film 3 cc. acétone — C = 3,33 % + 4 cc. acétone après chauffage	61	141
0,1 gr. de film 2 cc. acétone — C = 5 % + 5 cc. acétone après chauffage	85	118 (?)
0,1 gr. de film 1,5 cc. acétone — C = 6,66 % + 5,5 cc. acétone après chauffage	70 (?)	161

Les résultats précédents sont assez curieux. Sauf deux cas, au fur et à mesure que la concentration des collodions augmente, on constate d'abord une diminution de viscosité de plus en plus grande (c'est-à-dire une évolution de plus en plus rapide), puis une limite est atteinte,

après quoi, les collodions évoluent d'autant moins vite qu'ils sont plus concentrés.

La position et la valeur de la viscosité la plus faible, qui représente l'évolution la plus rapide; doivent dépendre de la nature de la nitro-cellulose et du produit ajouté dans le collodion. Dans nos expériences, l'évolution la plus rapide se présente pour les collodions à environ 2 % de concentration; en rapprochant, d'autre part, les valeurs des viscosités minima, on peut conclure que le camphre ralentit l'évolution des collodions pendant les vingt-trois premières heures de chauffage. Ceci était visible déjà dans la première série d'expériences; l'avantage des expériences actuelles est de le montrer plus nettement. Plus la proportion de camphre est grande, meilleure est la stabilité des collodions pendant cette première période.

Le cellulol ralentit plutôt l'évolution des collodions; sa présence n'est donc pas nuisible. Au contraire, l'huile de ricin semble accélérer l'évolution des collodions.

Les deux cas exceptionnels rencontrés sont relatifs à l'introduction d'acétanilide dans les collodions et à la présence du camphre dans les collodions, particulièrement peu visqueux, préparés avec le coton-poudre BII. Dans ces deux cas, il n'y a pas d'évolution maximum, mais les collodions évoluent simplement d'autant moins vite qu'ils sont plus concentrés. En premier lieu, il faut définitivement constater que l'acétanilide accélère l'évolution des collodions et est à rejeter. En second lieu, il faut voir l'action peptisante du camphre sur une nitro-cellulose fortement dégradée, même pendant les premières heures de chauffage des collodions.

Conclusions. — En somme, l'action très intéressante du camphre se réduirait à ceci: au cours du chauffage prolongé d'un collodion très visqueux, c'est-à-dire faiblement dispersé, le camphre intervient d'abord pour ralentir son évolution; mais, lorsque le degré de dispersion devient suffisamment élevé, l'action peptisante du camphre se manifeste avec activité et le collodion évolue dès lors très rapidement. Si l'on part d'un collodion peu visqueux, provenant d'une nitro-cellulose dégradée, hautement dispersé, le camphre agit simplement pour accélérer son évolution.

Tout ceci concorde avec le fait que le cellulôide, qui est une dispersion solide très concentrée, évolue très lentement à 45°. Il faut dire aussi que ce cellulôide vieillira d'autant moins vite, pendant une première période qui peut être très longue à la température ordinaire, qu'il aura été préparé avec une nitrocellulose hautement visqueuse et contiendra une plus forte proportion de camphre.

Il est certain maintenant que vouloir étudier les propriétés des collodions sur un seul échantillon de nitrocellulose est une utopie.

Pour cette matière, il est quelque chose de plus important que sa teneur en azote, c'est sa constitution physique. DUCLAUX a le très grand mérite de l'avoir montré.

Reste à savoir par quel mécanisme se produit l'évolution d'un collodion. Disons de suite qu'il s'agit d'une dépolymérisation des micelles, suivie de leur dégonflement. L'exposé complet de la question sera fait ultérieurement.

II. — STABILISATION DES COLLODIONS

Y a-t-il des substances capables d'empêcher complètement ou presque le vieillissement des collodions? Telle est la question que nous nous posâmes dès le début de ce travail.

Nous avons examiné un assez grand nombre de produits organiques, à poids moléculaire faible ou élevé, renfermant des groupements fonctionnels variés. En particulier, nous nous sommes adressés aux matières colorantes artificielles, pensant trouver ainsi plus rapidement la voie susceptible de faire aboutir ces recherches. Les résultats obtenus sont très variables et montrent bien que la constitution chimique des substances employées importe moins que leur état physique dans le collodion et que la nature de la nitrocellulose utilisée.

Par exemple, la pyrocatéchine, la résorcine, l'hydroquinone, le pyrogallol, la quinone, la diphenylamine, la fluorescéine, l'éosine, l'érythrosine font évoluer les collodions très rapidement. L'acide gallique, le tanin, l'anhydride phtalique, la phénolphtaléine, l'aminobenzène base, l'hélianthine, le rouge méthyle, la fuchsine, le violet de méthyle n'ont pas d'action très marquée. Au contraire, le vert malachite et surtout la rhodamine chlorhydrate montrent une action curieuse sur l'évolution des collodions.

Signalons dès maintenant que beaucoup des colorants cités abaissent immédiatement la viscosité des collodions, à la température ordinaire.

Essai 1. — Un premier essai sur le vert malachite et la rhodamine donna les résultats suivants :

Tableau 14

Composition des collodions	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A LA TEMP. 10°/11°			
	Avant chauffage		Après 23 heures de chauffage à 45°	
Coton-poudre Bi 1 gr. 428	Essai a	233	Ecart	43
Acétone saturée de Vert				190
Malachite 100 cc.	Essai b	296	—	53
				243
Coton-poudre Bi 1 gr. 428	Essai a	192	—	1
Acétone saturée de				191
Rhodamine 100 cc.	Essai b	227		248 (?)
Coton-poudre Bi 1 gr. 428		358	—	240
Acétone pure 100 cc.				118

Le vert malachite colore les collodions en vert très sombre et il est difficile de se rendre compte de leur limpidité. La rhodamine les colore en un beau rouge par transparence et une magnifique fluorescence verte, intense, apparaît par réflexion.

Essai 2. — L'action de la rhodamine étant intéressante à plusieurs points de vue, nous en avons poursuivi l'étude. La solubilité de ce colorant dans l'acétone est voisine de 0 gr. 15 pour 100 cc., ainsi que nous avons pu le constater.

Dans un second essai, nous avons examiné l'influence de doses croissantes de rhodamine sur les collodions.

Tableau 15

Composition des collodions		VISCOSITÉS, EN SECONDES, A LA TEMP. 10°/11°			
		Avant chauffage		Après 23 heures de chauffage à 45°	
Coton-poudre BI	1 gr. 428	356	Ecart	86	270
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	0 gr. 02				
Coton-poudre BI	1 gr. 428	339	—	91	248
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	0 gr. 03				
Coton-poudre BI	1 gr. 428	355 (?)			242
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	0 gr. 04				
Coton-poudre BI	1 gr. 428	334	—	66	268
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	0 gr. 05				
Coton-poudre BI	1 gr. 428	312	—	44	268
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	0 gr. 06				
Coton-poudre BI	1 gr. 428	360	—	240	120
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	Néant				

Essai 3. — Il était utile de se rendre compte si le rôle stabilisateur de la rhodamine s'exerçait de la même manière sur les collodions préparés avec une autre variété de nitrocellulose. Une troisième série d'essais fut donc entreprise avec le coton-poudre BII. Les résultats obtenus diffèrent, par endroits, des précédents.

Tableau 16

Composition des collodions		VISCOSITÉS, EN SECONDES, A LA TEMP. 16°/17°			
		Avant chauffage		Après 28 heures de chauffage à 53°	
Coton-poudre BII	2 gr.	200	Ecart	26	174
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	0 gr. 14				
Coton-poudre BII	2 gr.	354	—	138	216
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	Néant				

Tableau 17

Composition des collodions		VISCOSITÉS, EN SECONDES, A LA TEMP. 18°			
		Avant chauffage		Après 24 heures de chauffage à 50°	
Coton-poudre BII	2 gr.	183	Ecart	6	177
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	0 gr. 14				
Coton-poudre BII	2 gr.	217	—	4	213
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	0 gr. 07				
Coton-poudre BII	2 gr.	318			165 (?)
Acétone	100 cc.				
Rhodamine	Néant				

Essai 4. — Enfin, dans un dernier essai, nous avons étudié l'action prolongée de la chaleur sur les collodions teints par la rhodamine. Il était important de connaître si, avec le temps, les collodions du coton-poudre BII renfermant de la rhodamine n'évoluaient pas moins vite que le collodion pur.

Tableau 18

Heures de chauffage à la température de 50°	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A LA TEMP. 19°, POUR :		
	Coton-poudre BII 2 gr. Acétone 100 cc. Rhodamine 0 gr. 14	Coton-poudre BII 2 gr. Acétone 100 cc. Rhodamine 0 gr. 07	Coton-poudre BII 2 gr. Acétone 100 cc. Rhodamine Néant
0	198	227	321
4	200 (?)	225	311
7	192	222	290
21	180	210	238
45	160	181	215
69	122	167	200
117	91	139	154 (?)
141	80	121	170
165	»	117	155

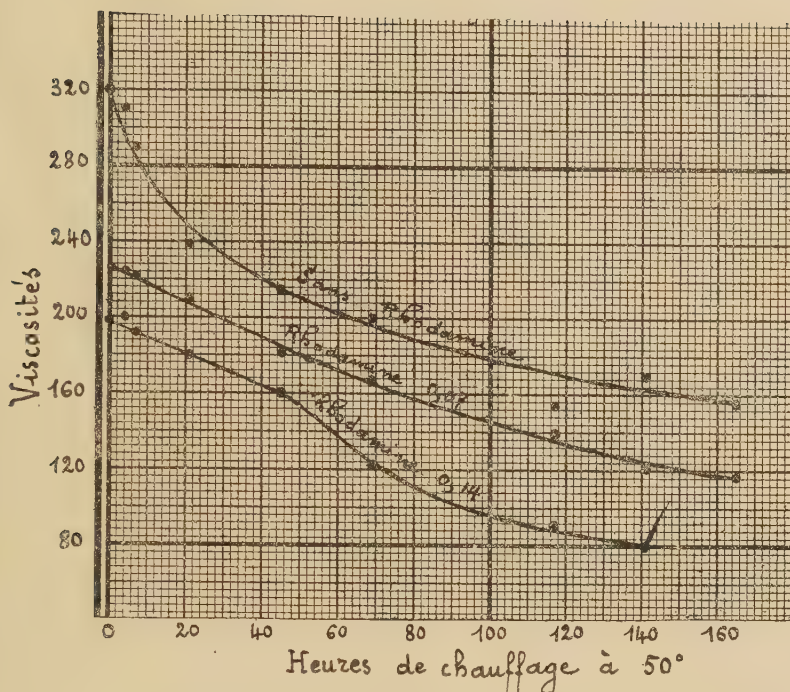


Figure 18

Conclusions. — En résumé, nous avons reconnu les faits suivants :

1° L'introduction de rhodamine dans un collodion en abaisse immédiatement la viscosité d'une façon très appréciable ;

2° Cette chute de viscosité est d'autant plus importante, que la quantité de rhodamine ajoutée est plus grande.

3° Pendant la première période du mûrissement d'un collodion, la rhodamine modère le phénomène. Autrement dit, la partie la plus accentuée de la courbe d'évolution d'un collodion pur est remplacée par une droite presque parfaite, peu inclinée, dans le cas d'un collodion renfermant de la rhodamine.

4° Deux cas se présentent alors : Si le coton-poudre utilisé fournit des collodions évoluant très rapidement pendant le premier temps, l'addition de rhodamine enrayer nettement cette évolution (cas du coton-poudre B1 — fig. 19). Au contraire, dans le cas d'un coton-poudre qui donne des collodions évoluant, d'une manière générale, plus régulièrement, la rhodamine, tout en régularisant encore cette évolution, n'a sur elle aucune action protectrice (cas du coton-poudre B11 — fig. 20).

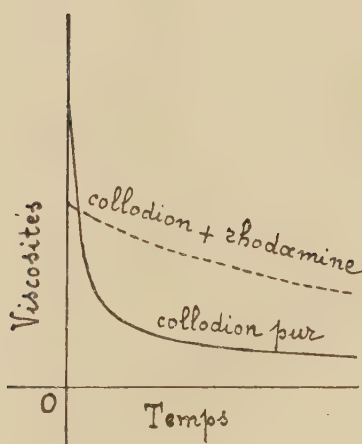


Figure 19

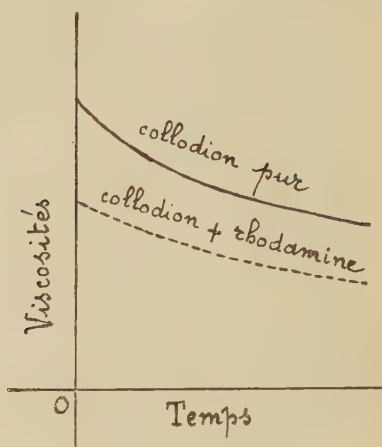


Figure 20

Il n'y a pas, vraisemblablement, de substance capable d'arrêter complètement l'évolution des collodions. La rhodamine, qui la régularise, est inemployable pratiquement, vu son pouvoir colorant intense. Son action curieuse sur les collodions nous retint longtemps et nous entraîna dans un grand nombre de recherches infructueuses. L'explication des faits précédents ne surgit que plus tard, lorsque nous étudiâmes l'analyse physique des nitrocelluloses.

CHAPITRE IV

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES COLLODIONS DE NITROCELLULOSE

L'action de la lumière sur les solutions colloïdales de nitrocellulose a déjà attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Notamment, FRIC a observé qu'une solution acétonique de poudre sans fumée, exposée à la lumière ultra-violette, diminuait progressivement de viscosité.

Nous avons répété ces expériences, dans le but d'étudier, plus particulièrement, les influences de la concentration en nitrocellulose et des colorants sur l'évolution des collodions.

Les essais suivants ont été effectués à l'aide du coton-poudre BII. Les collodions étaient soumis, dans un tube de quartz, au rayonnement d'une petite lampe à vapeur de mercure et leur viscosité mesurée dans l'appareil de BAUME-VIGNERON.

1° Evolution d'un collodion contenant 5 gr. de coton-poudre pour 100 cc. acétone, sous l'influence de la lumière ultra-violette.

Tableau 21

Temps d'exposition	Viscosités, en secondes, à la température 13°
Avant exposition	86
15 heures	49
20 —	42
25 —	39
30 —	33
35 —	35 (?)
40 —	35 (?)
45 —	22 (?)

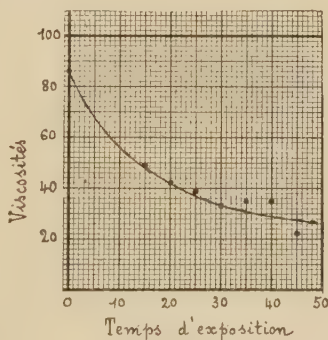


Figure 21

Les expériences ayant été assez longues, nous nous sommes d'abord assurés que le collodion type, conservé à l'obscurité, gardait une viscosité voisine de 86 secondes. D'autre part, il fallait vérifier que la chaleur rayonnée par l'arc de mercure n'intervenait pas pour faire évoluer le collodion. Pour cela, à chaque essai, on exposait simultanément un échantillon témoin enfermé dans un tube de fer, à la même distance de la lampe. Tous les témoins ont gardé une viscosité voisine de 86 secondes.

2° Influence de la concentration sur l'évolution des collodions, sous l'influence de la lumière ultra-violette.

Tableau 22

Composition des collodions	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A LA TEMP. 13°		
	Avant irradiation	Après 20 heures d'irradiation	Après 42 heures d'irradiation
Coton-poudre 1 gr. Acétone 20 cc. — C = 5 %	125	70	35
Coton-poudre 1 gr. Acétone 5 cc. — C = 20 % + 15 cc. acétone ap. irradiation pour revenir à C = 5 %	»	70	55

3° Influence de la rhodamine sur l'évolution des collodions, sous l'influence de la lumière ultra-violette.

Tableau 23

Composition des collodions	VISCOSITÉS, EN SECONDES, à t = 15°	
	Avant irradiation	Après 50 heures d'irradiation
Coton-poudre 5 gr. Acétone pure 100 cc.	121	12
Coton-poudre 5 gr. Acétone saturée de Rhodamine 100 cc	84	45

4° Influence de l'aminobenzène sur l'évolution des collodions, sous l'influence de la lumière ultra-violette.

Tableau 24

Temps d'exposition à la lumière ultraviolette	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A LA TEMP. 16°	
	Coton-poudre 5 gr. Acétone pure 100 cc.	Coton-poudre 5 gr. Acétone 100 cc. Aminoazobenzène 0 gr. 2
Avant irradiation	94	94
15 heures	48	62
20 —	41	59
25 —	33	53
30 —	27	50
40 —	19	45

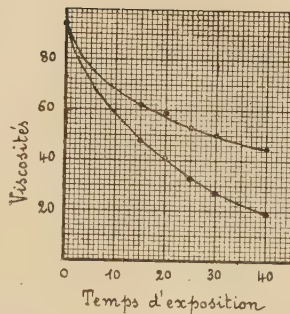


Figure 24

Conclusions. — En résumé, la lumière agit sur les collodions, à la façon de la chaleur, pour en diminuer progressivement la viscosité. Les courbes présentent, dans les deux cas, la même allure.

On constate encore que les collodions évoluent d'autant moins vite qu'ils sont plus concentrés.

La rhodamine enraye nettement l'évolution des collodions soumis à l'action des rayons ultra-violets. Le phénomène diffère pourtant de celui observé sous l'action de la chaleur. Outre son action spécifique sur le colloïde, la rhodamine, grâce à sa teinte rouge, absorbe les plus efficaces des radiations ultra-violettes. Ceci est prouvé par deux faits :

1° La rhodamine exerce ici une action protectrice sur un collodion préparé à partir du coton-poudre BII, alors qu'elle n'en a montré aucune sur le même collodion soumis à l'influence de la chaleur ;

2° L' aminoazobenzène, qui n'a pas d'action intéressante sur le vieillissement des collodions par chauffage, enraye le phénomène lorsqu'il s'agit des rayons ultra-violets ; ce qui est dû à la coloration jaune-orangé qu'il communique aux collodions.

CHAPITRE V

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS INTÉRESSANTES DES COLLODIONS DE NITROCELLULOSE

Nous avons étudié ici certaines propriétés intéressantes des colloïdions de nitrocellulose, à savoir : l'action de bases azotées, comme l'ammoniac et la pyridine, et l'action du champ électrique.

I. — ACTION DE L'AMMONIAC

Si l'on additionne un collodion, à la température ordinaire, d'une très petite quantité d'ammoniac, on constate, en quelques heures, une diminution importante de la viscosité et le développement d'une coloration jaune dans la masse. Le phénomène s'accroît encore avec le temps, puis devient stationnaire lorsque le collodion présente une réaction neutre, c'est-à-dire lorsque l'ammoniac a totalement disparu. On observe également un léger dépôt noirâtre au fond du récipient.

A ce moment, si l'on précipite le collodion par le benzène, la nitrocellulose se sépare sous une forme plutôt pulvérulente, légèrement colorée, qui brûle, après dessiccation, presque aussi vivement que le coton-poudre ordinaire.

La solution benzénique, également colorée, abandonne, par évaporation, un résidu brun, goudronneux, analogue, comme aspect et comme odeur, aux matières fixes que nous avons isolées précédem-

ment dans l'analyse des bandes cinématographiques soumises à une température de 100°.

Cette action curieuse de l'ammoniac, qui se traduit par un vieillissement intensif du collodion consécutif à une réaction chimique, mérite d'être précisée par quelques chiffres.

Nous avons dissous 2 gr. de coton-poudre BII dans 85 cc. d'acétone, puis, le collodion obtenu a été additionné de 15 cc. d'une dissolution de gaz ammoniac dans l'acétone à 1,36 %. Soit une composition finale de :

Nitrocellulose	2 gr.
Acétone	100 cc.
NH ³	0,2 gr.

Le tableau suivant montre la chute rapide de la viscosité.

Tableau 25

Temps	Viscosités, en secondes, à 1 ^{re} température de 12°/13°	Obsv.
Addition de NH ³	310	Témoin à 2 %, sans NH ³ — Viscosité 323
Après 3 heures	289	
— 6 —	280	
— 21 — (1 ^{er} j.)	236	Une teinte jaune est apparue
— 69 — (3 ^e j.)	116	
— 94 — (4 ^e j.)	86	
— 118 — (5 ^e j.)	66	
— 142 — (6 ^e j.)	53	Coloration jaune foncé
— 166 — (7 ^e j.)	45	
— 238 — (10 ^e j.)	38	
— 310 — (13 ^e j.)	35	Coloration orangé foncé
— 430 — (18 ^e j.)	32	
— 582 — (25 ^e j.)	30	

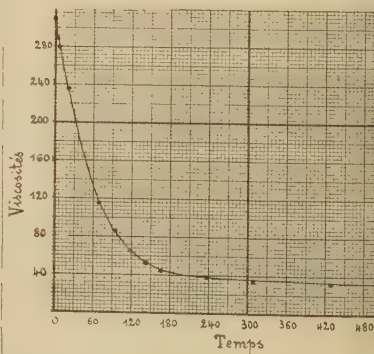


Figure 25

Dans une autre expérience, nous avons additionné 100 gr. de collodion officinal, répondant à la composition :

Coton-poudre	5 gr.
Alcool à 95°	20 gr.
Ether	75 gr.

de 5 cc. d'une solution alcoolique d'ammoniac à 49,3 gr. par litre. Soit environ 5 parties de NH³ pour 100 parties de coton-poudre. Au cours du mûrissement, nous avons prélevé, de temps en temps, 5 cc.

du collodion, nous l'avons précipité par un grand excès d'eau et nous avons titré l'alcalinité de la liqueur par SO^4H^2 N/10. Les résultats sont inscrits dans le tableau suivant.

Tableau 26

Temps	Dixièmes de cc. de SO^4H^2 N/10	OBSERVATIONS
Addition de NH_3	45	
Après 1 jour	43	Légère coloration jaune — Diminution de viscosité
— 2 jours	39.5	Coloration jaune — Le collodion se trouble
— 4 —	33	(id.) — Léger dépôt au fond du flacon
— 5 —	30.5	(id.) — (id.)
— 7 —	27.5	Coloration jaune foncé — (id.)
— 11 —	22.5	(id.) — Dépôt au fond du flacon
— 20 —	14	(id.) — Collodion très fluide

II. — ACTION DE LA PYRIDINE

Les bases organiques agissent sur les collodions comme le fait l'ammoniac. Nous avons étudié, en particulier, la pyridine. Peu de temps après que nous eûmes entrepris la présente expérience, A. ANGELI (1) publia un travail relatif à l'action de la pyridine sur la nitrocellulose, à propos de la stabilisation des poudres sans fumée.

La nitrocellulose qui a subi l'action de la pyridine se gélatinise ensuite très facilement. Au bout de quelques jours, l'auteur a obtenu une solution très peu visqueuse, indice d'une décomposition profonde de la molécule de nitrocellulose. L'eau précipite de cette solution une masse blanche, d'aspect résineux, laquelle, reprise par l'acide sulfurique très dilué, pour éliminer l'excès de pyridine, s'est transformée en une poudre blanche qui a été recueillie sur filtre. Le filtrat contenait de la pyridine, du nitrate de pyridine, peut-être du nitrite, avec un peu de substances organiques.

La poudre blanche, après purification, est insoluble dans l'alcool, faiblement soluble dans l'acide acétique et presque insoluble dans l'éther et l'acétone. Elle brunit à la température de 165° et devient presque noire à 250° .

Les observations d'ANGELI concordent avec celles que nous avons

(1) Z. ges. Schiess. Sprengstoffwes., Août 1922. T. 17, n° 15, p. 113-115.

faites. Comme il était intéressant de comparer les actions de l'ammoniac et de la pyridine, nous avons suivi l'évolution des trois collodions suivants, à la température ordinaire.

1°	{	Coton-poudre	1 gr.
		Acétone	100 cc.
2°	{	Coton-poudre	1 gr.
		NH ³	0,1 gr. (8,8 cc. d'une solution acé- tonique à 1,14 %)
		Acétone	100 cc.
3°	{	Coton-poudre	1 gr.
		Pyridine	0,46 gr. (8,8 cc. d'une solution acétonique à 5,214 %)
		Acétone	100 cc.

Les quantités de pyridine et d'ammoniac employées sont dans le rapport des poids moléculaires :

$$\frac{0,1}{17} = \frac{0,46}{79}$$

Autrement dit, nous avons ajouté, dans deux collodions identiques, des quantités équimoléculaires d'ammoniac et de pyridine.

Tableau 27

Temps	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A 16°			OBSV.
	Collodion témoin	Collodion ammoniacal	Collodion pyridique	
Addition des bases	131	104	130	Viscosité de la solution d'ammoniac dans l'acétone = 21
Après 17 heures (1 ^{er} j.)	127	80	126	
— 89 — (4 ^e j.)	121	28	100	
— 114 — (5 ^e j.)	120	25	95	
— 161 — (7 ^e j.)	118	21	87	
— 233 — (10 ^e j.)	118	21	81	
— 305 — (13 ^e j.)	115	21	77	
— 401 — (17 ^e j.)	115	21	72	
— 497 — (21 ^e j.)	115	21	66	
— 641 — (27 ^e j.)	115	»	59	
— 857 — (36 ^e j.)	»	»	50	

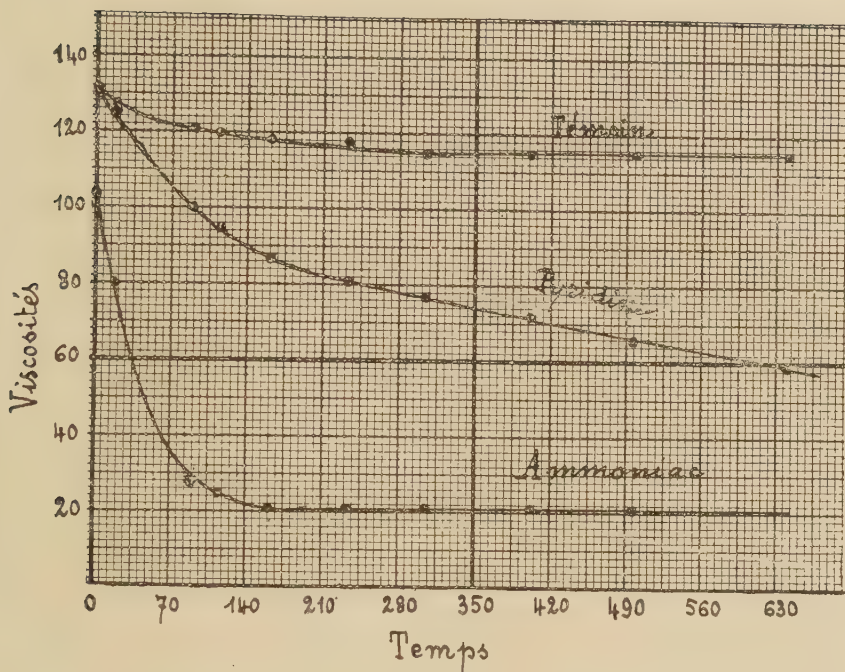


Figure 27

La pyridine, qui est une base faible, agit donc sur les collodions moins brutalement que l'ammoniac.

III. — ACTION DU CHAMP ÉLECTRIQUE

Lorsqu'on soumet certaines solutions colloïdales ou suspensions fines à l'action d'un champ électrique, on observe assez rapidement une floculation de la phase dispersée sur l'une des électrodes. On admet que les fines particules de la liqueur, chargées d'électricité, se déplacent, dans le champ électrique, vers l'électrode de signe contraire sur laquelle elles se déchargent. Il en résulte une rupture de l'état colloïdal, puisque les particules, privées de leur charge, n'ont plus tendance à se repousser et alors à rester en équilibre dans la liqueur. Tel est, rapidement exposé, le phénomène d'électrophorèse.

Ce phénomène est extrêmement net dans le cas des suspensoïdes artificiels instables, mais il n'est pas directement visible dans le cas des émuloïdes naturels, éminemment stables, qui donnent directement des solutions colloïdales avec un dispersant approprié. Ici, il peut très bien ne pas y avoir floculation sur l'une des électrodes.

C'est justement ce que nous avons constaté, lorsqu'on soumet un

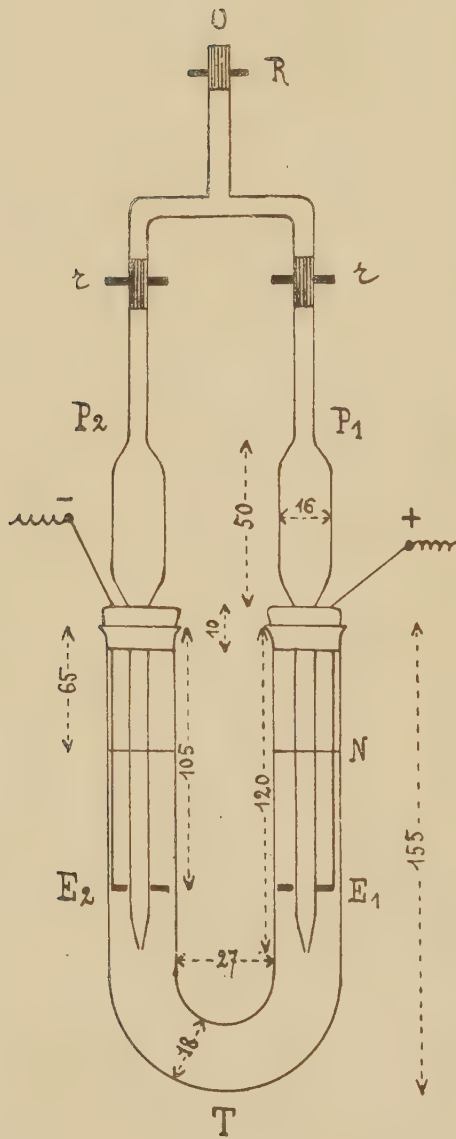


Figure 28

collodion acétonique de nitrocellulose à l'action d'un champ électrique. Cependant, si les micelles colloïdales se meuvent dans ce champ, on doit pouvoir s'en rendre compte en examinant la viscosité et la concentration de la solution au voisinage des deux électrodes.

Une telle étude fut donc entreprise dans l'appareil suivant (fig. 28) : Un tube en U porte deux pipettes reliées entr'elles par une canalisation à trois voies, comme le montre le schéma. Ces deux pipettes sont d'une capacité de 10 cc. et leurs orifices ont été calibrés de façon qu'un même liquide mette le même temps pour s'écouler de chacune d'elles. Les électrodes E1 et E2 sont constituées par des spirales serrées de fil de platine disposées perpendiculairement à l'axe des pipettes.

Pour faire une expérience, on introduit le collodion dans le tube en U, jusqu'un peu en-dessous du niveau N, soit 35 cc. On ferme les pinces R et r et on met en place les pipettes et les électrodes. De la sorte, le collodion ne remonte pas dans les pipettes. On établit alors une différence de potentiel entre les deux électrodes, 125 volts continu dans nos expériences, pendant un temps déterminé. Ensuite, on supprime le champ, on ouvre les pinces r et R et on aspire lentement le collodion par l'orifice O. De cette façon, les deux pipettes sont garnies de collodion, sans qu'il y ait eu de mouvement basculant du liquide dans la courbure du tube en U.

Nous avons opéré sur des collodions contenant 1 gramme de coton-poudre BII pour 100 cc. d'acétone. Les viscosités sont évaluées, en secondes, à l'aide du viscosimètre d'OSTWALD. Pour déterminer la concentration des collodions prélevés aux électrodes en fin d'expérience, on en évapore exactement 5 cc., à la température ordinaire, dans un petit cristallisoir taré, on sèche à l'étuve et on pèse.

Tableau 29

Viscosité du collodion primitif C = 1 %	Durée de l'action du champ électrique	Viscosité du collodion prélevé au pôle +	Concentration du collodion prélevé au pôle +	Viscosité du collodion prélevé au pôle —	Concentration du collodion prélevé au pôle —	OBSV.
80	15'	70	0,994 %	77	0,986 %	} La nitrocellulose isolée au pôle — est très légèrement brune
80	30'	71	1	75	0,954	
73	45'	75 (?)	1,006	70	0,94	
80	1 heure	71	1,01	62 (?)	0,926	
80	1 heure $\frac{1}{2}$	72	0,95 (?)	64	0,916	
80	2 heures	72	1,04 (?)	60	0,906	
73	3 —	82	1,02	55	0,806	
73	4 —	82	0,986 (?)	52	0,786	
73	6 —	91	1,048	42	0,66	
73	9 —	98	1,08	31	0,51	

D'une manière absolument générale,, nous avons constaté les faits suivants :

- 1° Un très léger dégagement gazeux à l'électrode négative ;
- 2° L'électrode négative se refroidit légèrement, car le collodion monte très lentement dans la pipette. Au contraire, l'électrode positive s'échauffe légèrement et de fines bulles d'air s'échappent, de temps en temps, de la pipette ;
- 3° En fin d'expérience, l'électrode positive est parfaitement propre, tandis que l'électrode négative est terne et recouverte d'une pellicule brune extrêmement fine.

Si nous examinons les chiffres consignés dans le tableau précédent, nous constatons que les particules de nitrocellulose dispersées dans l'acétone fuient l'électrode négative et se concentrent autour de l'électrode positive. Une remarque intéressante est à faire ; la concentration du collodion au pôle négatif diminue plus rapidement qu'elle n'augmente au pôle positif. Ceci provient de ce que nous ne prélevons que les colonnes de collodion situées au-dessus de l'orifice des pipettes et se trouve en parfait accord avec les observations de A. MAYER et SALLES (1) sur des suspensions aqueuses de trisulfure d'arsenic.

Ces auteurs constatèrent, au cours de l'électrophorèse, que le ménisque qui fuit l'électrode de même signe que le colloïde va plus vite que le ménisque qui se rapproche de l'électrode de signe contraire. Il en résulte donc, après l'expérience, un tassement de la colonne de colloïde dans la partie courbe de l'appareil.

L'examen de la viscosité des collodions prélevés au pôle positif, pour des expériences d'une faible ou moyenne durée, montre qu'il se produit, autour de l'électrode, une modification dans le degré de dispersion du colloïde. Cette viscosité est, en effet, plus faible qu'elle ne devrait être, étant donné la concentration voisine de 1 %. Un phénomène de ce genre a été observé, déjà, par NISHIDA (2), mais en sens inverse. Il a constaté que le passage du courant électrique dans un collodion à l'alcool camphré en augmentait la viscosité. Dans nos expériences sur des collodions acétoniques, il faut admettre qu'il se produit une dépolymérisation et un dégonflement des micelles du colloïde, au voisinage de l'électrode positive, par suite, probablement, du changement de signe de la charge électrique.

En résumé, une dispersion de nitrocellulose dans l'acétone constitue un colloïde négatif. Sans doute, est-il utile de signaler, à ce propos, que la fuchsine en solution acétonique se déplace vers le pôle

(1) A. MAYER et SALLES. C. R. 146, p. 826, 1908.

(2) NISHIDA. Le Caoutchouc et la Gutta-Percha, p. 8103-8200, 1914.

négalif, tandis que la rhodamine se déplace vers le pôle positif, dans les mêmes conditions. Il y a là, probablement, une des raisons pour lesquelles la fuchsine n'a pas d'action sensible sur l'évolution des collodions, alors que la rhodamine en a une grande, comme nous l'avons précédemment exposé.

Nous reviendrons ultérieurement sur ces questions importantes.

CHAPITRE VI

APPLICATION DE LA PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE AUX ÉTUDES PRÉCÉDENTES

Dans les chapitres précédents, il a été définitivement établi, à l'aide des mesures de viscosités, que la chaleur et la lumière modifiaient la structure interne des collodions de nitrocellulose et du celluloïde. Sous ce rapport, l'analogie est complète entre les dispersions fluides et le « camphrogel » de nitrocellulose.

Malheureusement, les conclusions que l'on tire de ce travail sont maigres et se bornent à la simple constatation des faits, sans qu'il soit possible de les interpréter.

Tout autres seront les conclusions, si l'on considère, d'après les remarquables expériences de J. DUCLAUX et M^{me} WOLLMANN (1), que la nitrocellulose n'est pas une substance homogène, mais un mélange de constituants physiquement très différents. Dans leur mémoire, les auteurs attirent très justement l'attention sur l'importance de leur découverte. « L'exécution de ce travail, disent-ils, a été facilitée par « l'application des principes théoriques et des nouvelles techniques « applicables à l'étude des colloïdes. La théorie, en particulier, a « apporté le fil conducteur qui semble avoir manqué jusqu'ici à « presque tous ceux qui ont étudié les éthers de cellulose ».

Du reste, W.-A. CASPARI (2) avait déjà signalé, sur un sujet sem-

(1) Voir partie bibliographique.

(2) W. A. CASPARI. Trans. of Chem. Soc., 107, p. 162, 1915.

blable, que le caoutchouc purifié n'est pas une substance vraiment homogène et qu'il peut se séparer en deux composants, par précipitation fractionnée de sa solution benzénique à l'aide d'alcool ou d'acétone.

Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant d'appliquer la méthode de précipitation fractionnée à l'étude du vieillissement des collodions et du celluloïde. C'est là un moyen pour acquérir quelques notions sur la structure interne de ces produits et les modifications qu'elle subit.

J. DUCLAUX et M^{me} WOLLMANN précipitaient une solution acétonique de nitrocellulose par addition progressive d'eau ou d'un mélange d'eau et d'acétone. Nous n'avons pas cru devoir appliquer le procédé aux solutions acétoniques de celluloïde, car l'eau peut précipiter, en même temps que la nitrocellulose et dans sa masse, les produits tels que le camphre, les solvants lourds, les plastifiants, l'huile de ricin. Nous avons alors recherché un liquide neutre susceptible de précipiter la nitrocellulose, mais qui soit un dissolvant des substances gélifiantes précédentes. Le benzène ayant fourni des résultats satisfaisants, nous nous sommes définitivement arrêtés à cet hydrocarbure.

Action du benzène sur les solutions acétoniques de celluloïde

Les expériences suivantes ont toutes été effectuées à l'aide du film « Phényloïd » (deuxième échantillon).

Si l'on introduit, dans une solution type de film à 2 %, des doses croissantes de benzène, la viscosité des différentes liqueurs obtenues varie comme l'indique le tableau suivant.

Tableau 30

Poids de film	Volume d'acétone pour dissoudre	Volume de benzène ajouté au collodion	Viscosité, en secondes, à 10°	OBSERVATIONS
0,2 gr.	10 cc.	0 cc.	525	
»	»	1	435	
»	»	5	276	
»	»	10	200	
»	»	20	106	
»	»	30	52	
»	»	40	30	
»	»	50	24	Fluorescence bleue de la liqueur. Indice de floculation.

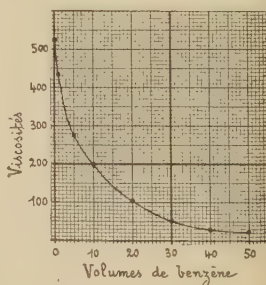


Figure 30

La courbe obtenue est très régulière et ne met pas en évidence l'action du benzène, car la concentration en nitrocellulose va constamment en diminuant. Tout au plus, constate-t-on un début de précipitation pour une valeur du rapport $\frac{\text{acétone}}{\text{benzène}}$ comprise entre $\frac{4}{4}$ et $\frac{4}{5}$.

Les résultats sont beaucoup plus intéressants, si l'on maintient constante la concentration en nitrocellulose. Pour cela, nous avons préparé une série de collodions de concentrations croissantes; puis, nous les avons additionnés, lentement et en agitant, de quantités également croissantes de benzène, de telle sorte que tous les mélanges aient la même concentration finale en nitrocellulose.

Tableaux 31

ESSAI 1. — CONCENTRATION EN FILM DES MÉLANGES 2 %				
Poids de film	Volume d'acétone pour dissoudre	Volume de benzène ajouté au collodion	Viscosité, en secondes, à 11°	OBSERVATIONS
0,2 gr.	10 cc.	0 cc.	538	Fluorescence bleue. Un précipité se sépare avec le temps. Visc. prise avant. Précipitation immédiate. Vis. prise ensuite sur liq. mère.
»	9	1	642	
»	8	2	697	
»	7	3	720	
»	6	4	957	
»	5	5	1168	
»	4	6	1600 (?)	
»	3	7	1830	
»	2	8	376	
»	1	9	24	

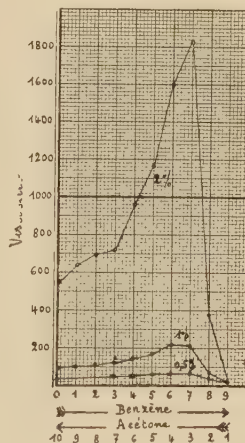


Figure 31

ESSAI 2. — CONCENTRATION EN FILM DES MÉLANGES 1 %				
Poids de film	Volume d'acétone pour dissoudre	Volume de benzène ajouté au collodion	Viscosité, en secondes, à 10°	OBSERVATIONS
0,1 gr.	10 cc.	0 cc.	96	
»	9	1	105	
»	8	2	114	
»	7	3	124	
»	6	4	144	
»	5	5	169	
»	4	6	223	
»	3	7	214 (?)	
»	2	8	70	Fluorescence bleue. Visc. prise avant séparation du précipité.
»	1	9	24	Précipitation immédiate. Vis. prise après précipitation.

ESSAI 3. — CONCENTRATION EN FILM DES MÉLANGES 0,5 %				
Poids de film	Volume d'acétone pour dissoudre	Volume de benzène ajouté au collodion	Viscosité, en secondes, à 11°	OBSERVATIONS
0,05 gr.	10 cc.	0 cc.	38	
»	7	3	50	
»	6	4	51	
»	5	5	60	
»	4	6	65	
»	3	7	66	
»	2	8	40	Fluorescence bleue. Le précipité ne se sépare pas avec le temps.
»	1	9	24	Précipitation immédiate. Visc. prise après.

Les courbes précédentes présentent une grande ressemblance avec celles établies par BARR et BIRCUMSHAW pour l'acétate de cellulose en solution dans les mélanges acétone-benzène (1).

L'allure des courbes est telle que nous devons nous arrêter un

(1) BARR et BIRCUMSHAW. Comité consultatif pour l'Aéronautique. Rapports et Notes, 1919. — Voyez aussi E. W. J. MARDLES. J. S. C. I., vol. 42, n° 19, 1923, p. 207 T.

instant sur le phénomène colloïdal (1). Lorsque nous plaçons dans l'acétone une certaine quantité de nitrocellulose ou de cellulöide, l'acétone commence par diffuser lentement dans la matière en la gonflant. Il en résulte une augmentation de volume, parfois considérable, directement visible. Lorsque la limite d'élasticité de cette gelée est atteinte, l'acétone tendant encore à y pénétrer, elle se brise en morceaux d'abord volumineux, puis, ceux-ci se partagent à leur tour et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'œil ne distingue plus qu'une masse visqueuse homogène. La nitrocellulose est dite dissoute.

Le morcellement de la nitrocellulose ne peut pas se poursuivre jusqu'à l'infini. Un état d'équilibre tend à être obtenu pour un certain degré de gonflement des micelles, c'est-à-dire lorsque les forces de cohésion, dans ces dernières, auxquelles il faut ajouter la tension superficielle à leur surface, contrebalancent exactement l'affinité de la nitrocellulose pour l'acétone.

Dans tous les cas, nous verrons que la grosseur des micelles, lorsque l'équilibre est atteint, dépend de la température et de la concentration du collodion.

Un collodion stable contient donc des micelles de nitrocellulose gonflées d'acétone. Si nous y ajoutons maintenant un liquide, comme le benzène, qui seul ne gonfle pas et ne dissout pas la nitrocellulose, les granules gonflés d'acétone se dégonfleront au contact du mélange acétone-benzène et, de ce fait, tendront à coaguler. En effet, l'acétone et la benzène montrent une grande affinité réciproque et les mélanges acétone-benzène gonflent bien moins la nitrocellulose que l'acétone seule.

Le dégonflement des granules sera d'autant plus accentué que la proportion de benzène dans le collodion sera plus élevée. Mais, ce dégonflement des granules entraîne leur accouplement et une réduction de surface des agrégats par le phénomène de coalescence (2). Le système dispersé renferme maintenant des particules plus grossières que le collodion primitif, d'autant plus grossières que l'on a ajouté plus de benzène, et, pour une proportion de ce liquide suffisamment élevée, il y a floculation de la solution colloïdale. Le travail lent de réduction de surface se poursuit visiblement sur la masse du coagulum et constitue la synérèse.

Ces vues théoriques sont parfaitement confirmées par nos expériences. L'ascension de plus en plus rapide de la viscosité, lorsque la proportion de benzène croît, est typique, surtout pour la concentration 2 % en nitrocellulose. Nous pouvons envisager quatre phases

(1) Voyez P. BARY. Comptes-rendus, 152, 1911, p. 1386, et P. BARY, Les Colloïdes, leurs gelées et leurs solutions, Dunod, édit., à Paris, p. 334, 350 et 401.

(2) Voyez L. MICHAELIS. Virchow. Arch., 179, p. 195, 1905.

bien distinctes, en ce qui concerne la dispersion de la nitrocellulose dans les mélanges acétone-benzène. En premier lieu, jusqu'à la proportion $\frac{\text{acétone}}{\text{benzène}} = \frac{7}{3}$, la viscosité augmente, mais tend à se stabiliser. Le dégonflement des granules, pendant cette période, tend à l'emporter sur leur accouplement. En second lieu, jusqu'à la proportion $\frac{\text{acétone}}{\text{benzène}} = \frac{3}{7}$, la viscosité augmente de plus en plus vite; cela, parce que le dégonflement s'achève lentement et que l'accouplement des granules s'accélère. Puis, pour la proportion $\frac{\text{acétone}}{\text{benzène}} = \frac{2}{8}$, de gros agrégats particuliers prennent naissance; mais, la liqueur contient encore de la nitrocellulose dispersée, sa viscosité étant relativement grande. Enfin, pour la proportion $\frac{\text{acétone}}{\text{benzène}} = \frac{1}{9}$, la précipitation de la nitrocellulose est totale ou presque, toutes les courbes se rejoignant à la viscosité 24, qui est celle du mélange acétone 1 cc., benzène 9 cc.

Il convient de signaler que, dans tous les cas, le maximum de viscosité est atteint pour le rapport $\frac{\text{acétone}}{\text{benzène}} = \frac{3}{7}$, ce qui correspond à la composition $\text{C}^3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\text{C}^6\text{H}_6$ du mélange. De même, la floculation commence toujours pour une valeur du rapport $\frac{\text{acétone}}{\text{benzène}}$ voisine de $\frac{2}{8}$. Par conséquent, l'instant de la coagulation d'un collodion par le benzène est à peu près indépendant de la concentration en nitrocellulose (1), mais dépend seulement de la nature de cette substance. Cette observation concorde avec celles faites par CASPARI (loc. cit.) sur la coagulation des sols benzéniques de caoutchouc au moyen de l'alcool ou de l'acétone.

Les conclusions que l'on tire de cette étude préliminaire sont importantes. Outre qu'elle met nettement en évidence la possibilité de fractionner une nitrocellulose par addition de benzène à sa solution acétonique, elle indique qu'il faut envisager, pour toutes les transformations que subit un collodion, l'état de gonflement des granules et leur degré d'association. Toute modification dans le gonflement entraîne une autre dans l'association et réciproquement, mais, suivant les conditions expérimentales, l'un des phénomènes peut l'emporter sur l'autre.

(1) Pour les grandes dilutions, la coagulation est légèrement retardée et se produit pour des valeurs du rapport $\frac{\text{acétone}}{\text{benzène}}$ un peu plus petites que 2/8.

Définition de la précipitation fractionnée des collodions de film

I. *Généralités.* — Nous avons vu précédemment que la floculation des collodions de film commençait pour l'addition d'un volume de benzène environ quatre fois plus grand que celui d'acétone. De même, la précipitation de la nitrocellulose est pratiquement totale, lorsque le volume de benzène ajouté est neuf fois plus grand que celui d'acétone.

Nous avons déduit de là une règle générale pour toutes les expériences suivantes.

Dix grammes de film sont dissous dans 100 cc. d'acétone pure. Après deux ou trois jours, on ajoute lentement et en agitant constamment 425 cc. de benzène, ce qui provoque la séparation d'un premier précipité. La liqueur surnageante décantée est additionnée de 125 cc. de benzène, ce qui fournit un deuxième précipité. De même, on obtient un troisième précipité par une nouvelle addition de 225 cc. de benzène. Enfin, en ajoutant encore 500 cc. de benzène, on obtient généralement un quatrième précipité. Nous avons même pu obtenir, dans certains cas, un cinquième précipité, en centrifugeant ou évaporant la dernière liqueur mère.

Tous ces précipités possèdent des caractères nettement différents. Le premier est abondant, occupe presque tout le volume du collodion et ne s'en sépare que lentement, par synérèse. Après lavage au benzène pur et séchage, on obtient un produit sans grande cohésion, se dissolvant lentement dans l'acétone et montrant une très haute viscosité. Le deuxième précipité se sépare sous forme de légers flocons qui se déposent et s'agglomèrent rapidement. La nitrocellulose obtenue, après lavage et séchage, est très cohérente et montre une viscosité de peu inférieure à celle du premier précipité. Le troisième précipité se sépare comme le second, mais fournit des sols de basse viscosité. Enfin, les quatrième et cinquième précipités sont pulvérulents, difficiles à rassembler et de très basse viscosité.

Le premier précipité représente les plus grosses micelles du collodion primitif, le quatrième et le cinquième, les plus fines.

Du reste, on peut suivre facilement la précipitation fractionnée au benzène par la fluorescence qui se manifeste dans le liquide, chaque fois qu'un précipité va se former. L'apparition du premier et du deuxième précipités est précédée d'une fluorescence bleue; pour le troisième précipité, il apparaît une fluorescence violette ou rouge; pour le quatrième, une fluorescence jaune plus ou moins visible.

Dans ces expériences, on n'isole guère plus de 95 % de la nitrocellulose initiale. Le reste demeure en suspension dans le mélange acétone-benzène.

II. *Influence de la température.* — Les premier et deuxième précipités peuvent parfois être confondus. Au cours de nombreuses expériences, nous nous sommes aperçus que la température à laquelle se fait la précipitation fractionnée a une influence notable sur les résultats. Par exemple, durant la saison d'été, dans un laboratoire surchauffé, il arrive que le premier précipité ne se forme pour ainsi dire pas.

Nous avons effectué alors un certain nombre d'essais sur des collodions préparés à 10° ou 25° et précipités par le benzène, soit à 10°, soit à 25°. Voici ce que nous avons constaté avec le film « Phényloïd » (deuxième échantillon).

Les viscosités, pour les différents précipités, sont celles de solutions acétoniques à 2 %, à la température de 18°.

(Voir tableau 32 ci-contre)

Il apparaît immédiatement que, pratiquement et quelle que soit la température, la nitrocellulose du film peut être fractionnée en deux portions bien distinctes. La première, d'un poids compris entre 0 gr. 65 et 0 gr. 70, montre une haute viscosité: 700 environ. La seconde pèse de 0 gr. 05 à 0 gr. 1 et ne présente qu'une viscosité relativement faible: 150 à 200.

Chacune de ces fractions est loin d'être homogène et pourrait parfaitement être fractionnée à son tour, comme l'a montré DUCLAUX. Notamment, le premier précipité entraîne toujours mécaniquement une certaine quantité de nitrocellulose de basse viscosité. Nous reviendrons sur ce point très prochainement.

En tous cas, si la précipitation fractionnée est opérée à basse température (10°), la première portion se laisse facilement séparer en deux précipités, dont les viscosités sont assez voisines. Au contraire, si l'on fractionne à 25°, la première portion ne se dédouble que très mal; le premier précipité, très faible, entraîne une notable quantité de nitrocellulose de basse viscosité, ce qui fausse complètement ses propriétés. Il faut, en outre, remarquer, que les rendements en nitrocellulose totale sont meilleurs lorsqu'on travaille à 25°.

Cette action curieuse de la température sur le dédoublement de la première portion de nitrocellulose s'expliquerait ainsi: dans un collodion, à la température de 10°, les micelles sont, d'une manière générale, beaucoup plus polymérisées et plus gonflées que dans un collodion préparé ou amené à la température de 25°. Rien d'étonnant, alors, à ce qu'une première addition de 42,5 cc. de benzène soit sans grand effet sur les granules du collodion à 25°; il devient nécessaire, dans ce cas, de faire une nouvelle addition de benzène (12,5 cc.), de

Tableau 32

Conditions des expériences	1 ^{re} PORTION. NITROCELLULOSE DE HAUTE VISCOSITÉ				2 ^e PORTION NITROCELLULOSE DE BASSE VISCOSITÉ				Total de la nitro. isolée	% Rendement
	1 ^{er} précipité Benzène 42 cc. 5		2 ^e précipité Benzène 12 cc. 5		3 ^e précipité Benzène 22 cc. 5		4 ^e précipité Benzène 50 cc.			
	Poids	Viscosité sec.	Poids	Viscosité sec.	Poids	Viscosité sec.	Poids	Viscosité sec.		
Film 1 gr. Acétone 10 cc. Collodion préparé à 10° et précipité à 10°	Essai 1 0,48 Essai 2 0,49	707 704	0,19 0,18	620 520	0,05 0,05	170 187	néglig. néglig.	» »	0,72 0,72	86,7 86,7
Film 1 gr. Acétone 10 cc. Collodion préparé à 25° et précipité à 25°	Essai 1 0,03 Essai 2 0,02	460	0,62 0,66	760 770	0,10 0,09	205 192	très peu très peu	» »	0,75 0,77	90,4 92,8
Film 1 gr. Acétone 10 cc. Collodion préparé à 10° Abandonné ensuite 19 heures à 25° Précipité à 25°	très peu »		0,67	755	0,08	210	très peu	»	0,75	90,4
Film 1 gr. Acétone 10 cc. Collodion préparé à 25° Refroidi ensuite 24 heures à 10° Précipité à 10°	0,49 725 0,20 580 0,04 127 néglig. »								0,73	88

façon à accentuer le dégonflement, à permettre l'accouplement des particules et à provoquer alors la floculation.

Déjà, on peut entrevoir que, dans un collodion, chaque granule représente un certain nombre de molécules de nitrocellulose polymérisées; la température et la concentration affectent le degré de polymérisation. La molécule initiale de nitrocellulose est, elle-même, d'une grandeur très variable; c'est précisément la cause de la formation des divers précipités, par addition d'eau ou de benzène.

Il importe, surtout, de ne pas confondre les effets du benzène et de la température sur un collodion de concentration déterminée. Dans le premier cas, la modification apportée au milieu dispersant provoque un dégonflement des granules, aussitôt suivi de leur accouplement. Dans le second cas, un simple abaissement de température provoque d'abord une repolymérisation du colloïde, laquelle est accompagnée d'une certaine augmentation du gonflement. Ces deux actions ne sont pas en contradiction et elles se manifestent, extérieurement, par une augmentation de la viscosité.

III. *Accident dans le fractionnement.* — Nous avons déjà signalé que le premier précipité, dans le fractionnement des collodions de film par le benzène, entraînait toujours une certaine quantité de nitrocellulose à basse viscosité. En particulier, lorsqu'on opère à une température voisine de 10°, il arrive régulièrement que ce premier précipité ne se sépare qu'au bout de plusieurs jours de la liqueur mère, par synérèse. Après décantation, lavage au benzène et séchage, ce précipité est alors plus abondant que de coutume et sa viscosité est plus faible que celle du deuxième précipité. L'accident a une tendance à se produire, surtout lorsqu'on travaille sur un volume un peu important de collodion.

Voici quelques exemples :

(Voir tableau 33 ci-contre)

Comparativement aux fractionnements précédents, on voit que, présentement, le premier précipité est beaucoup plus important qu'il ne devrait être, c'est-à-dire 4 gr. 8 à 5 gr.. L'augmentation de poids se fait au détriment des deuxième, troisième et quatrième précipités; ce qui est très net dans le second exemple. Le calcul montre alors que le premier précipité renferme, actuellement, environ 20 % de nitrocelluloses étrangères. Sa viscosité se trouve donc considérablement abaissée; mais, nous verrons plus loin que, pour certaines expériences, cet accident, tout en modifiant la valeur des résultats, n'en change pas le sens.

Tableau 33

Conditions des expériences (Opérations faites entre 10° et 15°)	1 ^{re} PORTION NITROCELLULOSE DE HAUTE VISCOSITÉ				2 ^e PORTION NITROCELLULOSE DE BASSE VISCOSITÉ				Total de la nitro. isolée	% Rendement
	1 ^{er} précipité Benzène 425 cc.		2 ^e précipité Benzène 125 cc.		3 ^e précipité Benzène 225 cc.		4 ^e précipité Benzène 600 cc.			
	Poids	Viscosité sec.	Poids	Viscosité sec.	Poids	Viscosité sec.	Poids	Viscosité sec.		
Film 10 gr. Acétone 100 cc. (Les viscosités sont celles de solu- tions acétoniques à 1 % - t = 10°)	5,82	108	1,34	133	0,75	59	0,05	40	7,96	96
Film 10 gr. Acétone 100 cc. (Les viscosités sont celles de solu- tions acétoniques à 1 % - t = 11°)	6,17	132	0,83	168	0,99	87	0,01	»	8	96,5
Film 10 gr. Acétone 100 cc. (Les viscosités sont celles de solu- tions acétoniques à 1,5 % - t = 10°)	5,73	302	1,45	394	0,62	122	0,05	»	7,85	94,6

L'accident s'explique d'après la structure du premier précipité. Celui-ci apparaît comme une éponge gonflée, à cellules très petites et plus ou moins fermées, formant une infinité d'ultra-filtres. Par synérèse, la liqueur mère est exsudée; mais, les granules plus fins de nitrocellulose restent partiellement emprisonnés dans le coagulum.

Cette observation est déjà suffisante pour faire supposer une structure régulière dans les collodions et gels de nitrocellulose.

On peut éviter l'accident, en empêchant l'éponge de se former et de se resserrer d'elle-même. Pour cela, il suffit de bien agiter pendant l'addition de benzène et de centrifuger immédiatement la masse. C'est précisément ce que nous avons fait dans les fractionnements précédents. D'autre part, voici des essais concluants.

(Voir tableau 34 ci-contre)

Un instant, nous avons cru que les lavages au benzène du premier précipité avaient une influence sur sa viscosité. En réalité, il n'en est rien. Nous avons dissous 1,5 gr. de film dans 15 cc. d'acétone, à la température de 8°; nous avons ajouté 63 cc. 75 de benzène, à la même température et en agitant; puis, nous avons partagé la masse en quatre parties, que nous avons immédiatement centrifugées vingt minutes à quatre mille tours. Chacune des parties précipitées a été isolée et lavée différemment par le benzène.

Tableau 35

Partie	Lavage avec 4 cc. de benzène	Poids de nitrocellulose sèche	Viscosité, en secondes, d'une solution acétonique à 1 % — t = 20°
N° 1	Aucun	0,13	90
N° 2	Pendant 10'	0,25	82
N° 3	— 3 heures	0,18	93
N° 4	— 5 —	0,24	86

L'enrobage des plus fins granules d'un collodion par les plus gros, lorsqu'on l'additionne de benzène, explique, dans l'opération contraire, c'est-à-dire lorsqu'on ajoute un collodion concentré à un excès de benzène, la précipitation intégrale de la nitrocellulose. C'est ce que nous avons constaté précédemment dans l'analyse des bandes cinématographiques neuves ou peu altérées. On sait, en effet, que la précipitation d'un colloïde varie, selon qu'on ajoute le sol dans le précipitant ou inversement.

Tableau 34

Conditions des expériences Opérations faites à 8° (Les viscosités sont celles de solutions acétoniques à 1%)	1 ^{er} précipité Benzène 42 cc. 5		2 ^e précipité Benzène 12 cc. 5		3 ^e précipité Benzène 22 cc. 5		4 ^e précipité Benzène 50 cc.		Total de la nitro. isolée	% Rendement
	Poids	Viscosité sec.	Poids	Viscosité sec.	Poids	Viscosité sec.	Poids	Viscosité sec.		
Film 1 gr. Acétone 10 cc. (Sans centrifuger le 1 ^{er} précipité)	0,68	103 (15°)	0,06	111 (15°)	très peu	»	néglig.	»	0,74	89,2
Film 1 gr. Acétone 10 cc. (On a centrifugé le 1 ^{er} précipité 20 min. à 4000 t.)	0,53	88 (20°)	0,19	79 (20°)	0,02	38 (20°)	néglig.	»	0,74	89,2

Précipitation fractionnée de divers collodions après action de la chaleur

Dans toutes les expériences qui vont suivre, il faudra tenir compte des diverses causes d'erreurs précédemment étudiées.

I. *Cas d'un collodion ordinaire.* — Les essais ont été effectués à l'aide du coton-poudre BII. Toutes les mesures de viscosité se rapportent à des solutions acétoniques à 2 %, à la température de 10°-11°.

(Voir tableau 36 ci-contre)

Dans l'essai sur le collodion chauffé, le deuxième précipité a entraîné la majeure partie de la nitrocellulose à basse viscosité.

II. *Cas des collodions de film.* — Les essais ont été effectués à l'aide du film « Phényloïd » (deuxième échantillon).

Teneur en azote de la nitrocellulose: 11,2 %.

Viscosité de la nitrocellulose (Solution acétonique à 2 %, température 11°): 670/700.

Toutes les mesures de viscosité suivantes se rapportent également à des solutions acétoniques à 2 %.

(Voir tableau 37 pages. 102-103)

Les difficultés rencontrées au cours des expériences précédentes sont nombreuses et les résultats obtenus sont assez complexes. Néanmoins, ils présentent une certaine régularité qui autorise les conclusions suivantes:

1° Lorsqu'on fait agir modérément la chaleur sur un collodion ou sur un film, la teneur en azote de la nitrocellulose, qui est sensiblement la même pour toutes les fractions, n'est pas modifiée.

2° Au contraire, la structure colloïdale du collodion ou du film l'est profondément. D'une manière générale, la précipitation fractionnée par le benzène fournit moins de première portion et davantage de deuxième portion que pour un témoin non chauffé. On constate, en même temps, une diminution de viscosité de tous les précipités.

En outre, la première portion précipitée tend, très nettement, à entraîner d'autant plus de nitrocellulose à basse viscosité que le vieillissement de la matière par la chaleur a été plus accentué. Si la précipitation fractionnée est opérée vers 20°-25°, ce dernier phénomène est suffisamment peu marqué, pour que les résultats généraux

Tableau 37

Conditions des expériences	1 ^{re} PORTION — HAUTE VISCOSITÉ						2 ^e PORTION — BASSE VISCOSITÉ						Total de la nitro. isolée	% Rendement	OBSERVATIONS
	1 ^{er} précipité Benzène 425 cc.			2 ^e précipité Benzène 125 cc.			3 ^e précipité Benzène 225 cc.			4 ^e précipité Benzène 500 cc.					
	Poids	Viscosité	% Azote	Poids	Viscosité	% Azote	Poids	Viscosité	Poids	Viscosité	Poids	Viscosité			
N ^o 1 Film 10 gr. Témoin Acétone 100 cc. Dissolution et précipitation faites entre 10°-15°	5,22	860 (11°)	11,2	1,63	787 (11°)	11,5	0,50	383 (11°)	t. peu	»	0,50	7,35	88,5	Résultats normaux.	
N ^o 2 Film 10 gr. Témoin Acétone 100 cc. Dissolution et précipitation faites vers 25°	0,28	640 (16°)	»	6,52	771 (16°)	»	0,27	352 (16°)	0,03	»	0,30	7,10	85,5	Le 1 ^{er} précipité, faible, a entraîné une certaine quantité de nitrocellulose à basse viscosité.	
N ^o 3 Film 10 gr. Acétone 100 cc. Collodion chauffé 25 heures à 50°	0,02	»	»	5,90	435 (16°)	»	1,34	146 (16°)	0,12	91 (16°)	1,46	7,38	89	Résultats normaux, étant donné les conditions.	
N ^o 4 Film 10 gr. Acétone 100 cc. Collodion chauffé 50 heures à 50°	2,48	375 (15°)	»	3,35	440 (14°)	»	1,82	187 (14°)	0,06	51 (14°)	1,88	7,71	93	Le 1 ^{er} précipité a entraîné une assez grande quantité de nitrocellulose à basse viscosité.	
N ^o 5 Film 10 gr. Acétone 100 cc. Collodion chauffé 100 heures à 50°	0	»	»	5,54	386 (14°)	»	2,27	193 (14°)	0,02	»	2,26	7,80	94		

Série de précipitations vers 20°/25°

Série de précipitations vers 20°/25°

Série de précipitations vers 10°/15°															
N° 6 Film 10 gr. Acétone 100 cc. Collodion chauffé 50 heures à 50°	0	»	»	5,17	566 (11°)	»	5,17	2,25	229 (11°)	0,55	110 (11°)	2,81	7,98	96,2	
N° 7 Film 10 gr. Acétone 100 cc. Collodion chauffé 100 heures à 50°	0	»	»	5,90	440 (11°)	»	5,90	1,77	154 (11°)	0,16	89 (11°)	1,93	7,83	94,3	
N° 8 Film 10 gr. Acétone 100 cc. Collodion chauffé 150 heures à 50°	3,00	315 (12°)	10,8 (?)	3,36	278 (12°)	11,2	6,36	1,01	92 (12°)	0,43	68 (12°)	1,44	7,80	94	La teneur en azote du 3 ^e précipité était de 11,2 %.
N° 9 Film 10 gr. Chauffé 22 heures à 100° — Puis dissous dans 100 cc. acétone	4,74	290 (11°)	11,1	1,72	278 (11°)	11,4	6,46	0,35	110 (11°)	t. peu	»	0,35	6,81	82,1	

restent logiques. Par contre, si la précipitation est faite vers 10°-15°, le phénomène d'entraînement devient très intense; la première portion est d'autant plus importante que le vieillissement de la matière a été plus poussé, ce qui semble, a priori, illogique. Selon la température de précipitation, les viscosités des troisièmes précipités et les rendements varient dans un sens ou dans l'autre.

Précipitation fractionnée de divers collodions après action de la lumière

Les essais ont été encore effectués à l'aide du deuxième échantillon de bande cinématographique. Nous avons fait agir la lumière ultra-violette, soit sur un collodion acétonique, soit directement sur le film. Pour éviter une action brutale, le collodion et le film, coupé en bandes de dimensions 120 mm. $\times$ 7 mm., ont été placés dans des matras en verre mince remplis d'anhydride carbonique sec et disposés à environ 20 cm. d'une lampe à vapeur de mercure Berlemont, modèle 125 volts, 3,5 ampères. La durée de l'irradiation a été de vingt-six heures, pour tous les essais. Au bout de ce temps, les produits traités ne présentaient pas de mauvaise odeur, mais ils avaient pris une couleur brunnâtre.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant. Toutes les mesures de viscosité se rapportent à des solutions acétoniques à 2 %.

(Voir tableau 38 ci-contre)

Les conclusions à tirer de ces expériences sont semblables à celles auxquelles nous sommes arrivés précédemment, relativement à l'action de la chaleur.

Il faut noter, en plus, que lorsqu'on fait agir directement la lumière ultra-violette sur le film, la première portion précipitée ensuite par le benzène, tout en entraînant obligatoirement une certaine quantité de nitrocellulose à basse viscosité, reste très importante et d'une viscosité très élevée. Ceci s'explique, si l'on considère que le celluloïde est opaque aux rayons chimiques les plus actifs, par une altération purement superficielle du film exposé à la lumière, les couches profondes n'étant que peu ou pas altérées.

Précipitation fractionnée d'un collodion de film usagé

Les Etablissements GAUMONT ont eu l'amabilité de nous remettre un échantillon de bande cinématographique fortement détériorée, à la suite d'un usage prolongé. Ce film était cassant, très rayé sur la face non émulsionnée et, dès lors, peu transparent.

L'émulsion photographique fut d'abord éliminée par des lavages rapides à l'eau chaude et le support de cellulose restant fut séché soigneusement à la température ordinaire. Nous pûmes constater alors que la face primitivement recouverte de l'émulsion était brillante, peu rayée, moins altérée, en un mot, que la face opposée.

Une solution acétonique à 1 % de ce film montrait une viscosité de 56 seulement, à la température de 16°5. Dans les mêmes conditions, le support de cellulose neuf des Etablissements PATHÉ présentait une viscosité égale à 90.

Ce premier résultat acquis, il devenait intéressant d'examiner le fractionnement de la nitrocellulose de ce film, afin de le comparer aux expériences antérieures.

Dix grammes de film usagé furent dissous dans 100 cc. d'acétone et le collodion obtenu fut précipité, selon notre méthode, à une température d'environ 20°. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau suivant. Les mesures de viscosité se rapportent à des solutions acétoniques à 2 %.

Tableau 39

1 ^{re} PORTION — HAUTE VISCOSITÉ					2 ^e PORTION — BASSE VISCOSITÉ					Total de la nitro. isolée
1 ^{er} précipité Benzène 425 cc.		2 ^e précipité Benzène 125 cc.		Poids 1 ^{re} portion	3 ^e précipité Benzène 225 cc.		4 ^e précipité Benzène 500 cc.		Poids 2 ^e portion	
Poids	Viscosité	Poids	Viscosité		Poids	Viscosité	Poids	Viscosité		
4,72	268 (?) (14°)	1,57	500 (14°)	6,29	1,33	159 (14°)	0,41	68 (14°)	1,74	8,03

Le premier précipité est impur; il renferme une petite quantité d'un produit insoluble dans l'acétone.

Nous retrouvons ici les caractères généraux de la précipitation fractionnée des collodions, après action de la chaleur ou de la lumière sur la matière. Notamment, il faut remarquer l'abondance de la

deuxième portion de nitrocellulose à basse viscosité. Par conséquent, le film a subi, sous l'influence du temps, de la lumière et du travail mécanique, un vieillissement analogue à celui que nous avons réalisé artificiellement, sur un film neuf, à l'aide de la chaleur ou des rayons ultra-violet.

Action de la rhodamine sur les diverses fractions de la nitrocellulose

Nous avons vu précédemment, au Chapitre III, que la rhodamine était capable d'enrayer ou non l'évolution des collodions, sous l'influence de la chaleur.

Il n'est pas douteux que la nature physique de la nitrocellulose employée intervient seule dans ce phénomène capricieux. Mais, pour pouvoir préciser cette explication, nous avons songé à étudier l'action de la rhodamine sur les divers constituants physiques de la nitrocellulose. Les expériences sont concluantes, comme on le verra.

Essai I. — Nous avons fractionné un collodion obtenu en dissolvant dix grammes de film « Phényloïd » dans 100 cc. d'acétone. L'opération a été faite entre 10° et 15° et a fourni les résultats suivants.

Tableau 40

Nitrocellulose	Poids	Viscosité d'une solution acétonique à 1,5 % $t = 10^{\circ}$
1 ^{er} précipité	5,73	302
2 ^e —	1,45	394
3 ^e —	0,62	122
4 ^e —	0,05	»

Chacun des trois premiers précipités a servi à préparer deux collodions acétoniques de concentration 1,5 %. Le premier collodion a été conservé comme témoin, le second a été additionné de rhodamine, à raison de 5 % du poids de la nitrocellulose.

Les six collodions ont alors été soumis à un vieillissement sous l'action de la chaleur, selon la méthode habituelle, à la température de 45°.

Tableau 41

Heures de chauffage à 45°	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A 10°, POUR LES COLLODIONS DU					
	1 ^{er} précipité		2 ^e précipité		3 ^e précipité	
	Sans Rhod. 1	Avec Rhod. 2	Sans Rhod. 3	Avec Rhod. 4	Sans Rhod. 5	Avec Rhod. 6
0	302	195	394	271	122	94
15	276	»	»	254	»	»
24	»	183	153	250	77	92
48	218	167	»	228	»	»
96	186	148	99	208	71	86
192	157	124	75	154	»	»
300	131	108	»	131	60	71

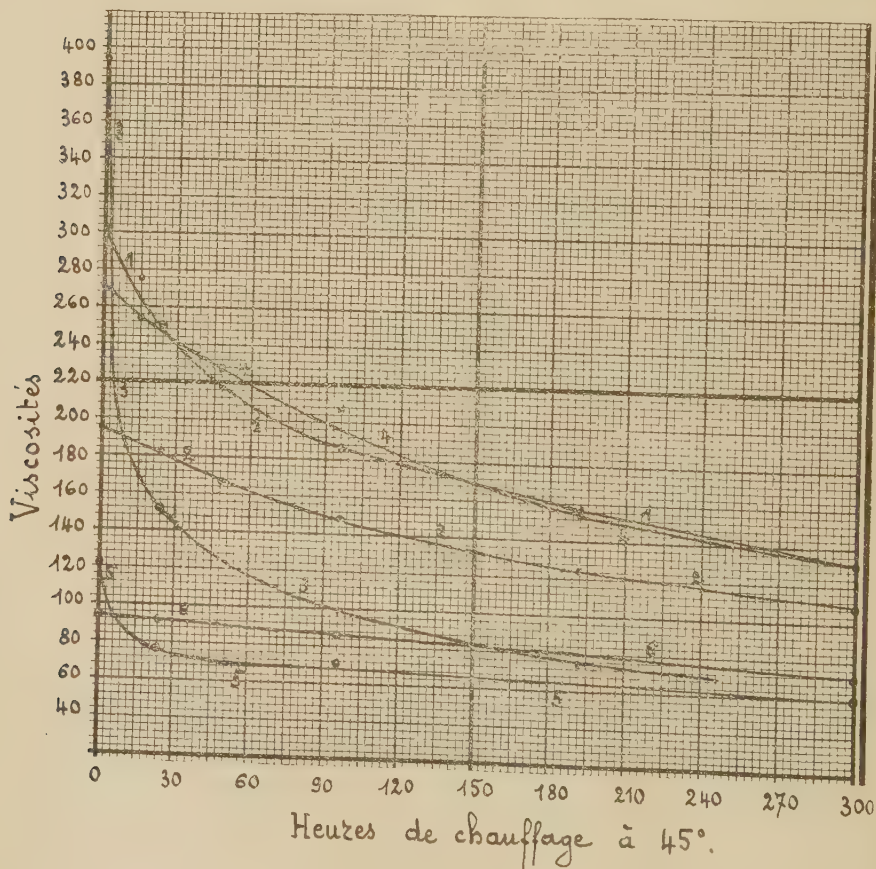


Figure 41

Essai 2. — Nous avons fractionné un collodion obtenu en dissolvant 1,5 gr. de bande cinématographique « Phényloïd » dans 15 cc. d'acétone. L'opération a été effectuée vers 8-10° et nous avons immédiatement centrifugé le premier précipité, pendant vingt minutes à quatre mille tours, afin d'éviter qu'il n'entraîne de la nitrocellulose à plus basse viscosité. Les résultats ont été les suivants.

Tableau 42

Nitrocellulose	Poids	Viscosité d'une solution acétonique à 1 % t = 20°
1 ^{er} précipité	0,79	88
2 ^e —	0,28	79
3 ^e —	0,03	38
4 ^e —	négligeable	»

Comme précédemment, chacun des deux premiers précipités a servi à préparer deux collodions acétoniques de concentration 1 %. Le premier collodion a été conservé comme témoin, le second a été additionné de rhodamine, à raison de 5 % du poids de la nitrocellulose.

Les quatre collodions ont ensuite été soumis à l'action de la chaleur modérée, à une température de 44°.

Tableau 43

Heures de chauffage à 44°	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A 20°, POUR LES COLLODIONS DU			
	1 ^{er} précipité		2 ^e précipité	
	Sans Rhod.	Avec Rhod.	Sans Rhod.	Avec Rhod.
	1	2	3	4
0	88	66	79	67
16 ½	82 (?)	64 (?)	»	»
23	»	»	61	63
40	61	60	»	»
71 ½	54	58	39	58
112	49	57	»	»

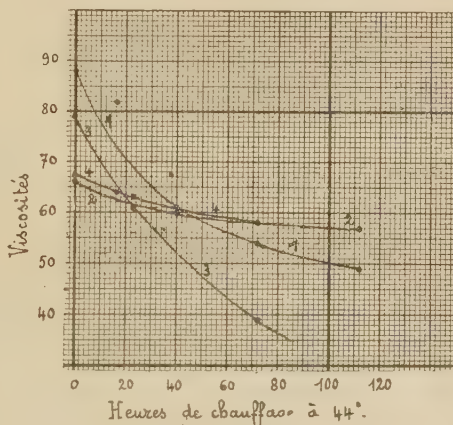


Figure 43

Ces expériences montrent que, d'une manière générale, les collodions préparés avec les deuxième et troisième précipités évoluent beaucoup plus rapidement, au début, que le collodion préparé avec le premier précipité. Selon le cas, la présence de rhodamine modère ou ne modère pas le vieillissement. Remarquons, en passant, que les faits sont beaucoup plus nets, lorsqu'on opère sur des collodions pas trop dilués.

L'hypothèse que nous avons émise, à la fin du troisième chapitre, se trouve donc entièrement confirmée. En outre, les expériences actuelles ont le mérite de faire sentir, une fois de plus, que le vieillissement d'un collodion est conditionné par les deux phénomènes suivants :

1° Morcellement des granules de nitrocellulose ;

2° Dégonflement de ces granules. Ce second phénomène étant sous la dépendance directe du premier.

Si nous considérons l'évolution d'un collodion préparé avec le premier précipité, le morcellement lent des granules ne s'accompagne que d'un faible changement dans l'état de gonflement. Au contraire, pour les collodions préparés avec les deuxième et troisième précipités, le morcellement rapide des granules est suivi d'un dégonflement très intense. C'est ce qui explique la chute si brusque de la viscosité pendant les premiers temps.

L'explication du rôle joué par la rhodamine dans le vieillissement d'un collodion devient très simple. L'introduction de cette substance provoque immédiatement une augmentation importante du degré de dispersion, mais elle s'oppose constamment au dégonflement des granules. De là, son action très intéressante sur les particules des deuxième et troisième précipités.

Autrement dit, le système acétone-rhodamine constitue un nouveau et excellent dissolvant de la nitrocellulose, parce que celle-ci y est hautement dispersée et fortement gonflée.

Action du champ électrique sur les diverses fractions de la nitrocellulose

Nous avons songé à reprendre l'étude de l'électrophorèse des collodions sur les diverses fractions d'une nitrocellulose, pensant trouver là quelques renseignements complémentaires sur la constitution des sols et gels de cette substance.

Deux séries d'essais ont été faites. Nous avons fractionné deux collodions obtenus en dissolvant dix grammes de film « Phényloid » dans 100 cc. d'acétone. Les opérations ont été effectuées entre 10° et 15° et ont fourni les résultats suivants.

Tableau 44

Nitrocellulose		Poids	Viscosité d'une solution acétonique à 1 % t = 10°/11°
ESSAI I	1 ^{er} précipité	6,17	132
	2 ^e —	0,83	168
	3 ^e —	0,99	87
	4 ^e —	0,01	»
ESSAI II	1 ^{er} précipité	5,82	108
	2 ^e —	1,34	133
	3 ^e —	0,75	59
	4 ^e —	0,05	40

Chacun des trois premiers précipités a servi à préparer un collodion de concentration égale à 1 %. Les six collodions obtenus ont alors été soumis à l'action du champ électrique dans l'appareil décrit précédemment et en opérant de la même manière.

Le tableau suivant résume nos observations. Les viscosités sont données en secondes, pour une température de 10°/11°.

(Voir tableau 45 page suivante)

Le dégagement gazeux et la matière brune, qui apparaissent toujours sur l'électrode négative, au cours de ces expériences d'électrophorèse, sont plus importants avec les collodions du premier précipité qu'avec les collodions des deuxième et troisième précipités.

Les résultats précédents sont nets. La nitrocellulose du premier précipité se déplace, dans le champ électrique, beaucoup plus rapidement que celle des deuxième et troisième précipités. Autrement dit, dans un collodion, ce sont les particules les plus gonflées et les plus polymérisées qui fuient le plus vite le pôle négatif.

Si nous rapprochons cette observation des effets de la rhodamine sur l'évolution des collodions, nous dirons que cette substance n'exerce pas d'action protectrice nette sur le mûrissement des granules qui se déplacent rapidement dans un champ électrique.

Cette dernière conclusion s'accorde parfaitement avec les résultats obtenus, dans les chapitres III et V, à l'aide du coton-poudre BII.

En résumé, étant donné une nitrocellulose, selon qu'elle fournira, par le fractionnement, un premier précipité faible ou abondant, l'évolution de ses collodions ou de ses gels sera rapide ou progressive. De même, le déplacement des particules de ses collodions, dans un

Tableau 45

Nature de l'essai		Viscosité du collodion primitif C = 1 %	Durée de l'action du champ électrique	Viscosité du collodion prélevé au pôle +	Concentration du collodion prélevé au pôle +	Viscosité du collodion prélevé au pôle —	Concentration du collodion prélevé au pôle —	OBSERVATIONS
ESSAI I	1 ^{er} précipité	132	2 heures	95	1,060 %	86	0,874 %	La nitrocellulose isolée pôle — est légèrement brune. La nitrocellulose isolée pôle — est brune.
		132	4 —	102	1,094	69	0,810	
	2 ^e —	168	2 —	140	1,032	142	0,974	
		168	4 —	149	1,062	121	0,936	
	3 ^e —	87	2 —	84	1,054	79	0,988	
		87	4 —	84	1,082	74	0,960	
ESSAI II	1 ^{er} précipité	108	2 heures	89	1,068 %	71	0,890 %	La nitrocellulose isolée pôle — est légèrement brune. La nitrocellulose isolée pôle — est brune.
		108	4 —	92	1,114	55	0,780	
	2 ^e —	133	2 —	112	1,030	104	0,962	
		133	4 —	110	1,050	92	0,938	
	3 ^e —	59	2 —	55	1,000	52	0,942	
		59	4 —	55	1,034	48	0,914	

champ électrique, sera lent ou rapide. Par exemple, le coton-poudre BII, qui fournit au fractionnement environ 60 % de premier précipité, donne des collodions évoluant progressivement et sur lesquels le champ électrique agit énergiquement.

Le phénomène d'électrophorèse, tel que nous l'avons appliqué aux collodions, devient donc un moyen d'appréciation du degré de polymérisation et du gonflement des granules.

CHAPITRE VII

RELATIONS EXISTANT ENTRE L'AGE DE LA CELLULOSE ET LES PROPRIÉTÉS DE LA NITROCELLULOSE QU'ELLE FOURNIT

Généralités. — Les difficultés auxquelles on se heurte dans toutes les industries dérivées de la cellulose sont nombreuses. Principalement, et malgré le nombre considérable des recherches effectuées jusqu'à ce jour, on sait comment il est difficile, sinon impossible, de poursuivre, dans ces industries, la fabrication de substances présentant des propriétés absolument constantes; bien que les modes opératoires soient généralement parfaitement fixés.

La cause de ces irrégularités de fabrication semble devoir être attribuée à la matière première. Au point de vue des espèces chimiques, il n'y a pas une cellulose, mais, probablement, une infinité de celluloses. Par exemple, deux cotons bruts, apparemment aussi identiques que possible, ne sont pas formés de la même cellulose. Mieux que cela, un échantillon de coton brut, même une seule fibre, que nous déclarons a priori homogènes, doivent être constitués par différentes celluloses.

En somme, la solution d'un problème industriel, qui se fait tous

les jours plus pressant, doit être recherchée dans une étude analytique approfondie des matières premières cellulosiques.

C'est ainsi que M. L. MEUNIER et moi (1) avons été amenés à étudier les relations existant entre l'âge de la cellulose et les propriétés de la nitrocellulose qui en dérive. La question a déjà été entrevue par R.-A. PUNTER (2), dans un remarquable travail sur la cellulose de coton destinée à la fabrication des poudres de guerre; nous y relevons, en effet, la phrase suivante: « La cellulose contenue » dans divers matériaux cellulosiques bruts de coton montre une » viscosité très variable et même, dans une même fibre, doit être à » des états d'agrégation moléculaire différents, qui peuvent varier » avec l'âge ou la croissance du coton ». En tous cas, nous n'avons pas connaissance de résultats expérimentaux précis sur cette question.

Pour nos expériences, nous nous sommes adressés à la cellulose de bois. Le développement du bois, dans les arbres, se fait, comme on le sait, d'après une zone génératrice située immédiatement sous l'écorce. Par conséquent, si nous examinons le tronc d'un arbre déjà gros, le cœur représente le bois le plus âgé, tandis que la partie externe représente le bois le plus jeune.

H.-E. WAHLBERG (3) a étudié, sur le pin et le sapin suédois, les aptitudes du bois à la fabrication du papier. Il expose la variation des propriétés du bois, teneur en eau, poids spécifique, teneur en cellulose, selon les couches annuelles, le bois de printemps et celui d'automne et selon la hauteur à laquelle on prélève les échantillons sur le tronc de l'arbre.

RITTER et FLECK (4) ont publié un travail très documenté sur certains bois américains; ils sont arrivés aux conclusions suivantes:

1° En ce qui concerne les bois tendres, les extraits à l'eau, à l'éther et à l'alcali sont plus élevés pour le cœur du bois que pour l'aubier, et, conséquemment, la cellulose et la lignine sont les plus faibles dans le cœur du bois (sauf la lignine dans le cèdre blanc);

2° Sur la base des extractifs, les bois durs se divisent en deux groupes: a) ceux avec de forts extractifs dans le cœur; b) ceux avec de forts extractifs dans l'aubier. Les premiers présentent une haute teneur en cellulose dans l'aubier, les derniers dans le cœur;

3° La teneur en acide acétique par hydrolyse est plus élevée dans

(1) L. MEUNIER et A. BREGUET. Comm. Soc. Chimiq., Section de Lyon, 18 juillet 1924.

(2) R. A. PUNTER. JI. of the Soc. of chem. ind., vol. 39, n° 24, p. 333 T, 1920.

(3) H. E. WAHLBERG. Svensk Pappers Tidning, 25, 8-12, 25-29, 45-49, 83-67; Zellstoff u. Papier, 2, 129-134, 155-164, 202-212, 1922. — Voyez aussi: Chemical Abstracts, 16, 3, 1922, p. 4337.

(4) RITTER et FLECK. Industrial & Engin. Chem., vol. 15, n° 10, 1923, p. 1055.

l'aubier que dans le cœur, aussi bien pour les bois tendres que pour les bois durs.

Enfin, voici quelques valeurs intéressantes se rapportant au bois de peuplier jaune.

Tableau 46

RÉSULTATS % D'ÉCHANTILLONS SÈCHÉS A 105°						
Partie examinée	Lignine	Cellulose	Celluloses			
			α	β	γ	
I }	Aubier	23,08	58,13	50,13	30,74	19,13
	Cœur	22,19	59,57	61,30	20,20	18,50
II }	Aubier	23,86	58,02	34,32	48,52	17,16
	Cœur	23,69	59,47	36,67	42,75	20,58

RITTER et FLECK (1) isolaient la cellulose d'après les indications de SCHORGER (2); le bois était alternativement soumis à la chloruration et à l'extraction par le sulfite de soude, jusqu'à ce que le filtrat de ce réactif soit incolore.

Matière première utilisée. — Nous nous sommes adressés au bois de peuplier ordinaire. L'échantillon utilisé provenait d'un arbre âgé d'environ quarante-huit ans; c'était une portion moyenne du tronc, de 20 cm. de hauteur; la section était ovale et les dimensions des deux axes mesuraient 37 cm. sur 31 cm.. On apercevait très nettement les couches annuelles du bois; elles étaient d'un blanc rougeâtre, sauf à la périphérie où elles présentaient une couleur brun-rouge.

Le rondin fut débité, à la scie circulaire, perpendiculairement aux fibres, en 25 planchettes de 4,5 mm. d'épaisseur. Ces planchettes furent écorcées, puis découpées au ciseau en forme d'anneaux concentriques, en suivant très exactement les couches de bois. Quatre portions furent ainsi faites, dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau ci-après.

(1) RITTER et FLECK. Indust. & Engin. Chem. Vol. 14, n° 11, 1922, p. 1050.

(2) SCHORGER. Indust. & Engin. Chem. Vol. 9, n° 6, 1917, p. 563.

Tableau 47

Portion	Situation	Age du bois	Epaisseurs moyennes sur les 2 axes de l'ovale	OBSERVATIONS
N° 1	Cœur	36 à 48 ans	46×40 m/m.	Couleur brun-rouge. Odeur aromatique agréable (Salicine).
N° 2	1 ^{er} anneau	24 à 36 —	44×36 —	
N° 3	2 ^e —	8 à 24 —	56×45 —	
N° 4	3 ^e —	8 ans max.	27×30 —	

Ces différentes portions furent enfin divisées en très petits fragments et mises à sécher, à l'air, dans les mêmes conditions.

Préparation de la pâte de bois à la soude. — Chaque portion fut traitée, en autoclave, pendant six heures, par une lessive de soude caustique à 10° Baumé, soit 6,4 % en poids. On utilisait 800 cc. de lessive pour 150 gr. de bois; la température était élevée jusqu'à 164°, soit une pression de 5,5 kilogs.

Après refroidissement, la pâte de bois était complètement désagrégée au mortier, puis lavée jusqu'à non alcalinité à la phtaléine. On la blanchissait ensuite, pendant dix-huit heures, avec sept litres d'une solution de chlorure de chaux à 1 %; on rinçait abondamment à l'eau et on pratiquait le déchlorage avec cinq litres d'une solution de bisulfite de sodium à 1 %. On terminait par une série de lavages, d'abord à l'eau pure, puis avec cinq litres d'acide chlorhydrique étendu à 1 %, enfin à l'eau pure, jusqu'à réaction négative au nitrate d'argent. La pâte de bois était fortement essorée, séchée à l'air et ensuite à l'étuve vers 100°. Les divers résultats sont inscrits dans le tableau suivant.

Tableau 48

Portion	BOIS			PÂTE DE BOIS			Rendement (pâte sèche) (bois sec) %
	Poids de bois traité	Humidité (à 105°) %	Poids de bois sec (calculé)	Poids de pâte obtenu	Humidité (à 105°) %	Poids de pâte sèche (calculé)	
1	90 gr.	9,6	81 gr.	32,5 gr.	3,5	31,4 gr.	38,8
2	150 gr.	10,8	134 gr.	61 gr.	3,9	58,6 gr.	43,7
3	150 gr.	11,3	133 gr.	62,5 gr.	5,1	59,3 gr.	44,6
4	150 gr.	18,5	122 gr.	51,5 gr.	3,6	49,6 gr.	40,6

On constate que le meilleur rendement en cellulose est obtenu avec le bois de la partie moyenne de l'aubier.

Caractères des différentes pâtes de bois

Sur les différentes pâtes de bois, nous avons déterminé :

1° *Les cendres*, par incinération au moufle de 2 gr. de cellulose séchée à l'absolu ;

2° *L'indice de cuivre*, par la méthode de SCHWALBE (1). Trois gr. de cellulose séchée à 105° sont triturés avec 100 cc. d'eau distillée, puis chauffés à l'ébullition, pendant quinze minutes, avec 100 cc. de liqueur de FEHLING. On filtre et lave à l'eau bouillante, jusqu'à complète élimination de l'excès de sel cuivrique. La masse cellulosique rouge-brun, contenant l'oxydure de cuivre, restée sur le filtre, est traitée par l'acide nitrique étendu à 6,5 % NO^3H . L'oxydure se dissout. On filtre à nouveau, lave à l'eau bouillante et concentre le filtrat de nitrate cuivrique réuni aux eaux de lavage. Finalement, on effectue un dosage électrolytique du cuivre.

Les résultats sont exprimés en grammes de cuivre pour 100 gr. de cellulose sèche. L'indice de cuivre nous renseigne sur la proportion d'hydrocellulose et d'oxycellulose contenues dans les pâtes de bois, ces produits ayant la propriété de réduire la liqueur de FEHLING.

3° *Les proportions des α , β et γ celluloses*. — Pour ce, nous avons tenu compte des indications de R.-G. WOODBRIDGE (2) et de P. WAENTING (3). L' α cellulose résiste à l'action hydrolisante, à froid, de la soude caustique à 17,5 % ; la β cellulose est soluble dans la soude à 17,5 %, mais précipite par neutralisation au moyen de l'acide acétique ; la γ cellulose est également soluble dans la soude à 17,5 %, mais ne précipite pas par addition d'acide acétique.

Nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant : 3 gr. de pâte de bois séchée à 105° sont triturés au mortier, pendant 45 minutes, avec 50 cmc. de lessive de soude à 17,5 %, de façon à obtenir une pâte bien homogène. On ajoute ensuite 50 cc. d'eau et on filtre sur un entonnoir de Büchner à filtre de coton. On lave le filtre avec 200 cc. de lessive de soude à 8 %, on essore à la trompe, on recouvre le résidu avec 50 cc. d'acide acétique dilué à 5 % et on essore à nouveau. La masse cellulosique est remise dans le mortier et triturée encore avec 50 cc. d'acide acétique à 5 %, on repasse sur le filtre et on lave à l'eau, jusqu'à neutralité au tournesol. Le résidu

(1) SCHWALBE. Berichte, 40 (1907), p. 1347-1351.

(2) R. G. WOODBRIDGE. Indust. & Engin. chem. Vol. 12, n° 4, 1920, p. 380.

(3) P. WAENTING. Zellstoff u. Papier, 1922, T. 2, n° 10, p. 225-228.

est essoré, séché à 105° à l'étuve et pesé. Il représente l' α cellulose.

La lessive alcaline renfermant les β et γ celluloses et la lessive de lavage sont réunies et neutralisées exactement par l'acide acétique pur: la β cellulose précipite. On la sépare par filtration dans le vide, on la lave complètement à l'eau, on l'essore, la sèche à 105° et la pèse.

La γ cellulose est calculée par différence.

Signalons que la pâte de bois au bisulfite contient de 8 à 10 % de γ cellulose. A la nitration, la γ cellulose ne donne rien, tandis que les α et β celluloses se transforment en nitrocelluloses. Cependant, en traitant la pâte au bisulfite par une lessive de soude, sous pression, durant quelques heures, on obtient un produit ne renfermant plus que 3 % environ de γ cellulose, se rapprochant donc du coton et susceptible de se nitrer convenablement.

4° *Le gonflement des fibres par l'eau.* — Le Dr OSTWALD (1) a établi que l'eau combinée à la fibre, dans les mélanges d'eau et de cellulose, existe sous cinq formes: eau de constitution, eau de capillarité, eau colloïdale, combinée osmotiquement et chimiquement. Pour déterminer le degré de gonflement par l'eau des fibres de cellulose, nous avons appliqué la méthode par centrifugation (2).

On opère sur 0,5 gr. environ de pâte de bois que l'on triture, pendant cinq minutes, dans un mortier, avec 50 cc. d'eau distillée. On ajoute encore 50 cc. d'eau et l'on soumet la masse à une agitation mécanique énergique, pendant quarante minutes. La pâte de bois est alors parfaitement défibrée. Après quatre heures de repos, on filtre la cellulose gonflée sur un carré de mousseline de soie très fine préalablement taré, le sachet formé est alors centrifugé cinq minutes à trois mille tours, puis exactement pesé. Enfin, on dessèche totalement ce sachet dans une étuve à 100° et on le repèse.

L'erreur due à la soie, qui se gonfle aussi d'eau, n'entre pas en ligne de compte, car on utilise des carrés identiques pour tous les essais.

Les résultats sont exprimés en grammes d'eau présente dans 100 gr. de cellulose gonflée.

Le tableau suivant résume nos diverses déterminations.

(1) OSTWALD. Kolloid. Zeitsch., 1921, 29, 2, p. 316.

(2) SCHWALBE. Papierfabrik., 1923, T. 21, n° 6, p. 73-80. — SCHWALBE. Paper, 1923, T. 31, n° 21, p. 7-10 et 23-25.

Tableau 49

Portion de cellulose	Cendres	Indice de cuivre	Celluloses			Gonflement par l'eau
			α	β	γ	
1	1,07 %	2,06	86 %	12,4 %	1,6 %	63,9 à 65,8
2	0,63	2	87	11,5	1,5	62,2 à 62,4
3	0,58	1,82	87,1	11,3	1,6	62,2
4	0,79	1,40	87,2	11,3	1,5	58,9 à 63,8

On y constate des modifications régulières dans les propriétés de la cellulose, suivant la région du bois dont elle provient. En particulier, la portion 1, qui correspond au bois de cœur, se différencie nettement des autres portions; elle représente une cellulose tendre, relativement peu polymérisée, assez réductrice et la plus gonflable par l'eau. Au contraire, dans l'ensemble, la portion 4 représente la cellulose la plus dure, la plus polymérisée, peu réductrice et la moins gonflable à l'eau.

Pour la suite, un fait important est à constater; les diverses portions sont pauvres en γ cellulose, sans valeur pour la nitration. Cela résulte du traitement par la soude, sous pression, qui élimine ce constituant inutile.

Nitration des pâtes de bois. — Les différentes pâtes de bois furent d'abord transformées, par compression à l'état de gonflement et séchage, en gâteaux compacts et durs, lesquels furent ensuite passés à la scie circulaire, afin d'obtenir une pulpe très fine.

Cinq grammes de chacune des pulpes de cellulose ont été traités, pendant trente minutes, à la température de 30°, par 250 cc. du sulfo-nitrique suivant:

SO^4H^2	60 %
NO^3H	20 %
H^2O	20 %

Durant toute la nitration, on a pilonné la masse, pour la rendre bien homogène et faciliter l'action du sulfonitrique. La nitrocellulose obtenue a été essorée, puis immergée et malaxée dans quatre litres d'eau froide. Nous l'avons ensuite enfermée dans un petit sac de toile et lavée, à l'eau courante, durant vingt-quatre heures. Enfin, cette nitrocellulose a été essorée et séchée, d'abord à l'air, puis dans une étuve à 50°.

Les résultats sont inscrits dans le tableau suivant.

Tableau 50

Portion de cellulose	PATE DE BOIS			NITROCELLULOSE			Rendement (nitro sèche) (cell. sèche)
	Poids de cellulose employé	Humidité (à 105°)	Poids de cel- lulose sèche (calculé)	Poids de nitrocel. obtenu	Humidité (à 90°)	Poids de nitro. sèche (calculé)	
1	5 gr.	6,35 %	4,7 gr.	6,65 gr.	2,73 %	6,46 gr.	137,5 %
2	5 gr.	6,45	4,7 gr.	6,70 gr.	2,54	6,52 gr.	138,7
3	5 gr.	6,60	4,7 gr.	6,65 gr.	2,60	6,47 gr.	137,6
4	5 gr.	6,37	4,7 gr.	6,75 gr.	2,92	6,55 gr.	139,3

Au point de vue de la nitrification, il n'y a pas de différences nettes, pour les diverses portions de cellulose. Les rendements sont sensiblement les mêmes.

Caractères des différentes nitrocelluloses

Sur les différentes nitrocelluloses, nous avons déterminé :

1° *La teneur en azote*, au moyen du nitromètre de LUNGE ;

2° *La viscosité* d'une solution acétonique à 2 %. Le viscomètre employé est celui d'OSTWALD.

La dissolution de nos nitrocelluloses de bois dans l'acétone s'effectue assez facilement ; sauf quelques impuretés, représentant des celluloses mal nitrées, qui se décantent, du reste, très bien.

Tableau 51

Portion de nitrocellulose	Teneur en azote %	Viscosité, en secondes, à 11°
1	10,5	128
2	10,9	201
3	10,9	248
4	10,8	697

Conclusions. — Nous sommes arrivés, à la fin de nos expériences, à quatre sortes de nitrocellulose présentant sensiblement la même teneur en azote et des viscosités très différentes. Ces viscosités augmentent régulièrement depuis la portion 1 jusqu'à la portion 4. Il existe donc une relation étroite entre l'âge de la cellulose et la viscosité de la nitrocellulose qui en dérive.

Très vraisemblablement, les nitrocelluloses à basse viscosité correspondent à des celluloses relativement simples, peu polymérisées; au contraire, les nitrocelluloses à haute viscosité dérivent de celluloses complexes, fortement polymérisées.

Or, nous avons vu, dans le chapitre précédent, que la précipitation fractionnée d'un collodion permet d'en classer les micelles par ordre de grosseurs décroissantes, ou, si l'on préfère, de séparer les constituants de la nitrocellulose par ordre de viscosités décroissantes. Par conséquent, les plus fines micelles d'un collodion, peu gonflées et peu polymérisées, contiennent les molécules de nitrocellulose les plus simples; tandis que les plus grosses micelles, fortement gonflées et polymérisées, renferment les molécules nitrocellulosiques les plus complexes.

Ainsi, la possibilité de fractionner une nitrocellulose commerciale paraît être liée à la présence, dans la matière première employée à sa fabrication, de toute une gamme de celluloses; depuis les plus simples jusqu'aux plus compliquées. Cependant, là n'est pas la seule raison; il est très probable qu'il se produit aussi une fragmentation des molécules cellulosiques, au cours de la nitration par les mélanges sulfonitriques.

L'étude précédente sur le bois ayant apporté un éclaircissement à la question, nous nous réservons de l'étendre à d'autres matières premières, comme le coton et la moëlle de sureau.

CONSTITUTION ET ÉVOLUTION DES COLLODIONS ET GELS DE NITROCELLULOSE

I.— POLYMÉRISATION ET GONFLEMENT DES PARTICULES DE COLLODION

A la suite des travaux publiés jusqu'à ce jour, notamment par J. DUCLAUX, et de nos expériences personnelles, il résulte qu'une solution quelconque de nitrocellulose renferme des granules de grosseur très variable. Pour chaque granule, il faut considérer :

1° Son degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre des molécules de nitrocellulose qui entrent dans sa constitution ;

2° Son état de gonflement ;

Nous savons, d'autre part, que ce sont les molécules de nitrocellulose les plus complexes qui tendent à se polymériser et à se gonfler le plus, c'est-à-dire qui forment les plus gros granules.

Si l'on examine attentivement la manière dont se dispersent, dans l'acétone, les différents précipités obtenus dans le fractionnement d'un collodion, en opérant dans des conditions identiques, on constate que le premier commence par se gonfler lentement et considérablement avant de disparaître dans le solvant. Au contraire, le dernier ne se gonfle pour ainsi dire pas et se disperse très rapidement dans l'acétone, rappelant ainsi la dissolution d'un cristalloïde. Entre les deux extrêmes, toute une série d'états intermédiaires prennent place. La dispersion complète du dernier précipité a lieu beaucoup plus rapidement que celle du premier, précisément parce que la vitesse de gonflement est plus grande pour le dernier précipité que pour le premier.

La polymérisation et le gonflement d'un granule sont deux états absolument connexes, influencés à la fois par la concentration du collodion et par la température.

a) *Influence de la concentration.* — L'influence de la concentration a été mise en évidence par P. BARY (1). On sait que la viscosité des suspensoides hydrophobes peut être calculée par la formule théorique d'EINSTEIN :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 V)$$

dans laquelle η et η_0 représentent respectivement la viscosité de la solution colloïdale et celle du dispersant pur, et V le volume de matière dispersée dans l'unité de volume total.

Cette formule n'est pas applicable aux colloïdes naturels hydrophiles, car ceux-ci absorbent généralement des quantités considérables du dispersant. Dans ce cas, P. BARY s'est proposé, au lieu d'appliquer la formule à la prédétermination des viscosités, d'utiliser les mesures de viscosité pour calculer le gonflement du colloïde.

Si l'unité de volume du colloïde sec est gonflée par un volume a de liquide, on a :

$$V = V_0 (1 + a)$$

et la formule d'Einstein s'écrit :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 V_0 (1 + a))$$

D'où l'on tire, η étant exprimé en prenant η_0 pour unité :

$$a = \frac{\eta - 1 - 2,5 V_0}{2,5 V_0}$$

Le coefficient de gonflement a peut être ainsi calculé, quand on connaît la concentration V_0 de la dispersion et sa viscosité η par rapport à celle du milieu pur. Cette nouvelle formule n'est utilisable, d'une façon correcte, que pour des concentrations faibles.

Néanmoins, elle a permis à son auteur de constater, en y introduisant les données de F. BAKER (2), que le coefficient de gonflement de la nitrocellulose dissoute dans l'acétone décroît lorsque la concentration diminue et, finalement, tend vers zéro pour une dilution infinie. Ce résultat s'explique très bien du fait que la dilution d'un collodion entraîne la granulation de plus en plus fine de la nitrocellulose et alors la dépolymérisation des micelles. Cette dépolymérisation se poursuit même jusqu'à l'état moléculaire simple, lorsque la concentration devient extrêmement faible. Comme le pouvoir absorbant des colloïdes pour les liquides est directement lié au degré de polymérisation, il est naturel que la dépolymérisation entraîne un dégonflement des granules.

(1) P. BARY. C. R. 1920-1, 170, Séance du 7 juin, p. 1388. — P. BARY. Les colloïdes, leurs gélées et leurs solutions, Dunod, édit. à Paris, p. 288 et 384.

(2) F. BAKER. JI. of the Chem. Soc. 1913, 103, p. 1653.

En résumé, la viscosité des collodions augmente très vite, avec leur concentration, parce que les granules immobilisent, en se gonflant, des quantités de plus en plus grandes du milieu dispersant.

b) *Influence de la température.* — En second lieu, nous savons que la viscosité d'un collodion de concentration déterminée décroît rapidement quand la température s'élève (1). Cette diminution de viscosité résulte, pour une petite part, de l'augmentation de fluidité du milieu dispersant et, pour la plus grande part, de modifications apportées dans le colloïde, par l'action de la chaleur. A l'origine, les granules du collodion ont une dimension déterminée par la concentration, le degré de polymérisation et l'état de gonflement; lorsque la température s'élève, ces granules se dépolymérisent et se dégonflent alors partiellement.

En effet, dans la formule d'EINSTEIN, modifiée par BARY :

$$a = \frac{\eta - 1 - 2,5 V_0}{2,5 V_0}$$

V_0 est une constante; comme η diminue lorsque la température s'élève, a diminue. Le volume de la nitrocellulose gonflée diminue également, puisque l'on a :

$$V = V_0 (1 + a)$$

Lorsqu'on ramène le collodion à sa température initiale, les phénomènes inverses se produisent; mais la viscosité atteinte n'est pas la même que celle d'origine. Elle est plus faible et en diffère d'autant plus que le collodion a été soumis plus longtemps à l'action de la chaleur. Ici, ce sont les phénomènes de vieillissement qui interviennent; nous les exposerons dans un paragraphe suivant.

II. — STRUCTURE DES COLLODIONS

La question relative à la constitution des solutions d'éthers celluliques a été traitée succinctement par FOSTER SPROXTON (2), qui s'exprime ainsi: « Dans les solutions émulsoides, comme les éthers « de la cellulose en donnent un exemple, il se manifeste, à un degré « réduit, les mêmes forces que celles qui donnent le « nerf » au « produit solide. Par conséquent, de toute façon, la phase dispersée « n'est pas constituée entièrement de particules ayant une existence « indépendante dans le milieu dispersant. Il doit y avoir une

(1) P. BARY. Les colloïdes, leurs gelées et leurs solutions, p. 386.

(2) F. SPROXTON. Third report on colloïd chem. London, 1920, p. 82.

« structure; la supposition la plus raisonnable est une forme de « réseau en trois dimensions, les interstices étant comblés, soit avec « le dissolvant pur, soit avec le dissolvant contenant la phase dispersée « sous un état inférieur d'aggrégation ».

Tout récemment, J. DUCLAUX (1) a exposé une théorie très intéressante sur la constitution des gels réversibles, qui s'accorde assez bien avec les propriétés de la nitrocellulose et développe l'hypothèse de F. SPROXTON.

Pour ce savant, les trois constituants nécessaires à la constitution d'un gel réversible sont :

1° Le solvant ou liquide d'imbibition ;

2° Une substance insoluble A, formant avec le solvant un gel irréversible, c'est-à-dire une éponge à cellules très petites ;

3° Une substance soluble B. Celle-ci peut être cristalloïde ou colloïde ; ses molécules ou ses micelles sont assujetties à la condition d'être trop grosses pour sortir des cellules de A. La solution de B dans le solvant possède cependant une pression osmotique notable ; donc, les micelles de B ne doivent pas être trop grosses.

Ce nombre de trois substances est un minimum. Il peut très bien exister simultanément plusieurs substances insolubles A et plusieurs substances solubles B.

Appliquant sa théorie au cas de la nitrocellulose, J. DUCLAUX admet que le premier précipité obtenu dans le fractionnement de cette matière représente le constituant insoluble A, alors que le dernier précipité représente le constituant soluble B. Ceci est très raisonnable et il est plus que probable que le gonflement d'un gel de nitrocellulose dans un excès de solvant est dû, en partie, à la pression osmotique de la solution B qui remplit les cellules de l'éponge A. Mais, il devient délicat de suivre l'auteur, lorsqu'il dit : « La supposition d'un gonflement particulier des micelles du gel dans le solvant, telle qu'elle « est encore aujourd'hui admise par beaucoup d'auteurs, est inutile « et ne doit pas être maintenue ». Comment expliquer, par exemple, que le premier précipité, en grande partie débarrassé de la partie soluble B, se gonfle lentement et considérablement dans l'acétone et s'y disperse parfaitement ?

Quoi qu'il en soit, la théorie de DUCLAUX présente un grand intérêt, et, rapprochée de celle de HARDY, pour la gélatine, elle permet de fixer assez sûrement la constitution des collodions et gels de nitrocellulose.

Dans un collodion quelconque, la structure réticulaire existe, mais avec une netteté variable avec la concentration. Pour les faibles

(1) J. DUCLAUX. Bull. Soc. chimiq., 1923, t. 33, p. 36.

concentrations, les parois des cellules ne sont qu'ébauchées, de telle sorte que la solution de nitrocellulose B circule librement dans toute la masse. Lorsque la concentration croît, nous avons vu que la polymérisation et le gonflement des granules augmentent, surtout pour ceux formant les parois cellulaires. Ces derniers granules tendent donc à s'assembler, à s'agglomérer; le réseau s'affirme et les communications entre les cellules disparaissent en partie. Enfin, dans le cas d'un collodion très concentré ou d'un gel, les parois cellulaires sont entièrement formées, les cellules sont indépendantes les unes des autres et la solution de nitrocellulose B s'y trouve emprisonnée. Le produit présente alors une grande rigidité.

En résumé, nous sommes parfaitement d'accord avec J. DUCLAUX sur les points suivants :

1° Dans un gel de nitrocellulose, le réseau cellulaire est formé des plus grosses micelles (première portion précipitée, dans nos expériences) et les alvéoles sont remplies par une dispersion des plus fines micelles (deuxième portion précipitée, dans nos expériences) dans le solvant ;

2° Il peut se faire que les deux constituants du gel se transforment l'un dans l'autre, par dépolymérisation, de telle sorte que leurs proportions relatives varient beaucoup. On est ainsi conduit à envisager les phénomènes de vieillissement.

Extension au celluloïde. — Dans tous les cas, la théorie précédente peut être étendue à la constitution du celluloïde, qui n'est pas autre chose qu'une dispersion solide très concentrée de nitrocellulose dans le camphre.

III. — ÉVOLUTION DES COLLODIONS

L'interprétation des phénomènes d'évolution, de vieillissement des collodions devient relativement simple. Dans nos expériences, nous avons toujours constaté une diminution progressive de la viscosité avec le temps. Certains auteurs, SCHWARZ, PIEST, GIBSON et Mac CALL par exemple, ont observé, au contraire, une augmentation de la viscosité. C'est là un phénomène tout différent du véritable vieillissement, qui se traduit toujours par une chute de viscosité. Nous ne pouvons pas trouver de meilleure définition que celle de P. BARY :

« Les colloïdes qui entrent en suspension dans le milieu choisi, « sans le concours d'un agent extérieur, fournissent des liquides où « le colloïde se dégonfle progressivement avec le temps, jusqu'à un « degré qui dépend de la concentration et de la température ».

En somme, nous pouvons supposer que dans un collodion dont les micelles sont en équilibre avec le solvant, peu à peu, avec le temps,

et cela peut durer des mois et même des années, les forces de cohésion des molécules dans les granules s'affaiblissent. Ceux-ci se dépolymérisent alors progressivement et, conséquemment, le gonflement diminue. Extérieurement, nous constatons un abaissement de la viscosité. Ce vieillissement ne se poursuit pas jusqu'à l'infini, mais tend vers une limite qui dépend de la concentration, de la température et aussi de la nature de la nitrocellulose.

En effet, dans une partie de ce travail, nous avons montré que les différents constituants de la nitrocellulose en solution n'évoluaient pas de la même manière. On se souvient que dans l'évolution d'un collodion préparé avec le premier précipité, la dépolymérisation des granules n'est accompagnée que d'un faible dégonflement ; au contraire, pour les collodions préparés avec les deuxième et troisième précipités, la dépolymérisation des granules entraîne un dégonflement considérable.

Or, ce qui donne à une solution de nitrocellulose sa haute viscosité, ou pour mieux dire sa rigidité, c'est le réseau cellulaire constitué par les particules fortement polymérisées et gonflées des premier et deuxième précipités. Dans une solution qui vieillit, par suite de la dépolymérisation et du dégonflement de ces particules (surtout celles du deuxième précipité), le réseau s'estompe, s'affaiblit et tend à disparaître. La rigidité disparaît, elle aussi.

Que deviennent les parties constitutives du réseau ? Elles tombent dans un état de polymérisation et de gonflement inférieur, qui leur permet de se disperser dans le solvant, sous une forme semblable à celle des particules des troisième et quatrième précipités. Ainsi s'explique la diminution de la première portion et l'augmentation de la deuxième portion, dans le fractionnement d'un collodion qui a vieilli.

Certains agents extérieurs sont capables d'accélérer et d'accuser le vieillissement des collodions. Ce sont :

- 1° La chaleur ;
- 2° La lumière ;
- 3° Les traitements mécaniques.

1° Influence de la chaleur. — La chaleur, nous nous en sommes servis dans nos expériences et son action s'explique facilement, puisqu'une simple élévation de température suffit déjà pour dépolymériser le colloïde et diminuer son gonflement. Le vieillissement est facilité, hâté, accentué et lorsqu'on revient ensuite à la température initiale, les granules ne se repolymérisent et ne se regonflent que très imparfaitement, d'autant plus que l'action de la chaleur a été plus prolongée.

2° *Influence de la lumière.* — La lumière agit surtout par les rayons ultra-violet, mais cette action est assez mystérieuse.

3° *Influence des traitements mécaniques.* — Enfin, tous les traitements mécaniques que l'on peut faire subir à un collodion, agitation violente, broyage, etc., provoquent une diminution de la viscosité. Le fait a déjà été signalé (1) et nous avons pu vérifier qu'en déterminant plusieurs fois de suite la viscosité d'un collodion à l'aide de l'appareil d'OSTWALD, on trouvait finalement une valeur nettement inférieure à la première. Cela résulte, simplement, du broyage qui se produit pendant l'écoulement au travers du tube capillaire.

Tous les traitements mécaniques tendent à désagréger le réseau cellulaire, à dépolymériser les granules, et, par suite, à diminuer leur gonflement.

En résumé, le vieillissement des collodions se traduit par un passage de la forme émulsionnaire, sinon à l'état de solution moléculaire, du moins à la forme suspensionnaire.

Nous n'avons pas pu découvrir de substance capable d'empêcher le vieillissement des collodions, mais on peut néanmoins émettre, à la suite de ce travail, certaines idées intéressantes :

1° Une nitrocellulose fournira des collodions vieillissant peu et lentement, si, par fractionnement, elle donne une très forte proportion de premier précipité.

2° Industriellement, on aurait intérêt à fractionner d'abord la nitrocellulose et à n'utiliser que le premier précipité pour la confection des collodions (2).

Ceci découle de nos expériences sur le vieillissement comparé de collodions préparés avec les diverses fractions d'une nitrocellulose. D'autre part, nous avons abandonné au repos à l'obscurité et à la température ordinaire, pendant plus de deux mois, deux collodions acétoniques à 1 % préparés avec un premier et un deuxième précipités de film « Phényloïd ». Les viscosités ont varié comme il est indiqué ci-dessous.

(1) P. BARY. Les colloïdes, leurs gélées et leurs solutions, p. 388.

(2) Il est bien entendu que dans la fabrication de la nitrocellulose, les traitements de la matière première, les conditions de nitrification et les lavages seront tels que le produit final présente une haute viscosité.

Tableau 52

Temps	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A 14°	
	Collodion du 1 ^{er} précipité	Collodion du 2 ^e précipité
Origine	133	136
Après 1 jour	129	130
Après 10 jours	119	118
— 24 —	112	105
— 32 —	111 (?)	104 (?)
— 66 —	92	82

Donc, dans un collodion, au point de vue rigidité, il n'y a d'intéressant que le réseau cellulaire, et encore ce dernier doit-il être formé uniquement par les particules de la première fraction d'une nitrocellulose commerciale. La deuxième fraction, qui concourt elle aussi à la formation du réseau, est à éliminer, car ses particules évoluent beaucoup trop vite; ce qui amène une désagrégation prématurée du réseau.

Extension au celluloïde. — Ce que nous venons de dire sur le vieillissement des collodions s'applique intégralement au celluloïde et, en particulier, aux bandes cinématographiques. Celles-ci sont soumises, dans les appareils de projection, à toutes les influences capables d'accélérer l'évolution colloïdale: chaleur, lumière et surtout sollicitations mécaniques (1). L'altération lente du celluloïde correspond donc à la dépolymérisation et au dégonflement des micelles de nitrocellulose gonflées de camphre. Comme le celluloïde possède la structure réticulaire propre à tous les gels de nitrocellulose et que c'est précisément à ce réseau que l'on doit ses propriétés mécaniques (élasticité, souplesse, flexibilité, etc.), il est compréhensible que la dépolymérisation et le dégonflement des micelles amènent la dislocation du réseau, et, par suite, la disparition des propriétés mécaniques de valeur du produit.

Il paraît étrange, à priori, de parler de dépolymérisation et de dégonflement des particules colloïdales dans un milieu solide. En réalité, cela est très possible; le phénomène n'est-il pas analogue à la cristallisation lente qui s'opère dans un métal, sous l'influence de certaines actions mécaniques par exemple, et qui en diminue considérablement la solidité?

(1) K. KIESER. Voyez partie bibliographique.

Pour éviter un vieillissement trop rapide du celluloïde, nous ne pouvons que répéter ce que nous avons dit pour les collodions :

1° Utiliser, dans la fabrication, une nitrocellulose à haute viscosité, donnant, au fractionnement, une très grande quantité de premier précipité ;

2° Si les exigences industrielles ne s'y opposent pas, on fractionnera d'abord la nitrocellulose et on n'emploiera que le premier précipité pour la gélatinisation avec le camphre.

D'autre part, le celluloïde devra être plutôt riche en camphre, c'est-à-dire d'une concentration en nitrocellulose pas trop élevé. Dans ces conditions, les phénomènes de vieillissement seront moins accentués au début.

Les conclusions auxquelles nous arrivons sont en parfait accord avec les observations faites par les fabricants et qui peuvent se résumer ainsi : plus la viscosité de la nitrocellulose est grande, plus le celluloïde correspondant est résistant à la rupture, élastique et brillant.

Enfin, pour assurer la bonne conservation des bandes cinématographiques, il faudra les maintenir à l'abri de la lumière et à une température aussi basse que possible.

Accroissement de viscosité dans les collodions. — Pour terminer, nous reviendrons sur un fait signalé plus haut, à savoir l'augmentation de viscosité que subissent, avec le temps, certains collodions. Nous avons déjà dit que le phénomène n'avait rien de commun avec le vieillissement. Parmi tous les auteurs qui ont traité de la question, il semble bien que, seuls, MASSON et Mac CALL (1) aient vu clair. Les explications qu'ils donnent, jointes à celles que l'on tire de notre travail, sont les suivantes :

Lorsqu'on additionne une nitrocellulose normale d'un dissolvant normal (acétone, éther-alcool à son degré optimum, etc.), elle commence par se gonfler presque complètement avant de se disperser et, lorsque l'œil ne distingue plus qu'un sol homogène, le gonflement des micelles est, à très peu près, achevé. La viscosité du collodion n'augmente que peu et très rapidement après la dispersion.

Au contraire, si l'on part d'une nitrocellulose défectueuse, ou, surtout, d'un solvant défectueux (mélange éther-alcool ou alcool camphré loin de leur composition optimum, par exemple), la dispersion s'opère bien avant que le gonflement du gel ne soit achevé. Lorsque l'œil ne distingue plus qu'une phase homogène, le gonflement

(1) MASSON et Mac CALL. *Jl. of the chem. soc.* Vol. 117, 11, 1920, n° 693, p. 819.

et l'arrangement des micelles continuent encore pendant longtemps; la viscosité du collodion augmente donc lentement avec le temps. Néanmoins, comme dans le premier cas, elle tend vers un maximum à partir duquel elle décroîtra lentement, par suite du vieillissement.

En résumé, l'augmentation lente de viscosité d'un collodion avec le temps représente une « évolution de formation » du colloïde, tandis que « l'évolution du vieillissement » se traduit toujours par une diminution de viscosité.

CHAPITRE VIII

LES ÉTHERS SULFONITRIQUES DE LA CELLULOSE LEUR INSTABILITÉ - LEUR STABILISATION ÉTUDE DE LEURS COLLODIONS

Au cours de nos expériences de précipitation fractionnée sur les collodions de film soumis à l'action de la chaleur et de la lumière, nous avons constaté que les divers précipités ne se conservaient pas longtemps d'une façon parfaite. Très souvent, après six mois de repos à la température ordinaire et à l'abri de la lumière, en flacons bouchés, la nitrocellulose était devenue jaunâtre, présentait une odeur de produits nitreux, et, parfois même, d'abondantes vapeurs rutilantes emplissaient les récipients.

Cette décomposition n'avait lieu que très rarement pour le premier précipité, mais se manifestait presque toujours pour les deuxième et troisième précipités.

Nous avons donc recherché la cause de cette détérioration et, rapidement, nous nous sommes aperçus qu'elle était due à la présence d'une petite quantité d'acide sulfurique combiné, dans la nitrocellulose initiale.

C'est ainsi que le deuxième précipité d'un collodion maintenu 50 heures à 50° était tellement décomposé au bout de quatorze mois, qu'il entra complètement en solution dans l'eau distillée bouillante. La liqueur fut additionnée d'un excès de carbonate de sodium pur et évaporée à sec. Le résidu fut repris, deux fois de suite, par l'acide

chlorhydrique pur et on évapora à sec, pour détruire l'excès de CO^3Na^2 et chasser l'acide nitrique du nitrate de soude.

On incinéra ensuite au moufle, reprit les cendres par l'eau bouillante, filtra la solution, l'acidula par HCl et l'additionna de chlorure de baryum. On trouva ainsi 0 gr. 24 de SO^4H^2 pour 100 gr. de nitrocellulose altérée.

Aucun doute n'était possible; la nitrocellulose ayant servi à fabriquer la bande cinématographique renfermait encore de l'acide sulfurique combiné, malgré les traitements stabilisateurs dont elle avait dû être l'objet. Ceci avait entraîné sa détérioration profonde, avec le temps (1).

Nous fûmes donc conduits, M. CAILLE et moi (2), à étudier les éthers nitrosulfuriques de la cellulose et à rechercher un procédé de stabilisation des nitrocelluloses, sans élimination des groupements sulfuriques — SO^4H liés à la molécule. Ce résultat a pu être atteint, en neutralisant simplement ces groupements au moyen du calcaire contenu dans une eau. L'idée originale revient à M. CAILLE qui étudia la stabilisation par l'eau naturellement calcaire, tandis que nous avons étudié la stabilisation par des eaux rendues artificiellement calcaires.

Rappelons que dans un travail antérieur, BASCHIERI (3) fait remarquer que la nature de l'eau de lavage a une notable influence sur la stabilité de la nitrocellulose. Dans une simple phrase, il indique que l'expérience lui a montré un avantage dans l'emploi d'une eau quelque peu calcaire, et il attribue cette influence à la fixation de faibles quantités de carbonate de chaux sur la fibre. Mais il ne précise pas davantage et nous n'avons pas connaissance d'un travail, avec chiffres à l'appui, sur cette question.

Stabilisation de la nitrocellulose par lavage à l'eau calcaire artificielle

I. — PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

a) Afin d'obtenir des résultats nets, nous avons préparé un coton-poudre particulièrement riche en éthers nitrosulfuriques et nous nous sommes arrêtés à la formule suivante pour le bain de nitration:

SO^4H^2	70 %
NO^3H	14 %
H^2O	16 %

(1) Voyez la partie bibliographique. CROSS, BEVAN et JENKS, HAKE et LEWIS, HERVÉ, BASCHIERI, ATSUKI, etc...

(2) A. BREGUET et A. CAILLE. Bull. Soc. chimiq., 1924, t. 35, p. 680.

(3) BASCHIERI. Moniteur Quesneville, septembre 1912, p. 598.

Le coton hydrophile employé présentait les caractéristiques suivantes :

Humidité	6,63 %
Cendres	0,087 % (du produit sec)
Indice de cuivre	1,4

Les cendres ne renfermaient pas d'acide sulfurique, mais des traces de chaux.

Deux cents grammes de ce coton furent traités, pendant 30 minutes, à l'aide de 10 kilos du mélange sulfonitrique.

Température du coton avant nitration.....	18°,5
— du bain avant nitration.....	53°
— maximum durant la nitration....	54°
— en fin de nitration.....	52°

Le coton-poudre obtenu fut lavé d'abord pendant 117 heures avec 70 litres d'eau distillée froide, puis, pendant 26 heures, avec 24 litres d'eau distillée chaude. A ce moment, l'eau de lavage était pour ainsi dire neutre à l'hélianthine (1). Le produit fut enfin essoré à la turbine jusqu'à ne contenir que 22 % d'eau.

b) Les eaux calcaires artificielles ont été préparées en complétant à 4000 cc., à l'aide d'eau distillée, les volumes suivants d'une eau de chaux limpide renfermant 1,344 gr.-CaO par litre.

N° 1 —	85 cc. soit 0 gr. 114 CaO
N° 2 —	170 cc. — 0 gr. 228 —
N° 3 —	340 cc. — 0 gr. 456 —
N° 4 —	510 cc. — 0 gr. 684 —
N° 5 —	680 cc. — 0 gr. 912 —

Puis, on sature les liqueurs obtenues par un courant d'anhydride carbonique, jusqu'à redissolution du précipité de CO_3Ca qui se forme d'abord. Enfin, on fait barboter un fort courant d'air filtré, pendant une heure et demie, pour chasser l'excès de CO_2 libre et remettre les liqueurs en équilibre avec l'air extérieur, et on abandonne à la décantation pendant quelques jours.

Le degré hydrotimétrique total fut ensuite déterminé par la méthode habituelle :

N° 1 —	5°3
N° 2 —	9°6
N° 3 —	16°
N° 4 —	23°7
N° 5 —	28°5

(1) Les difficultés que l'on éprouve à débarrasser complètement la nitrocellulose des acides de nitration, prouvent que l'acide sulfurique est non seulement fixé chimiquement par la fibre, mais encore énergiquement adsorbé. Par exemple, la dernière eau de lavage à froid était presque neutre, tandis que le premier lavage à chaud, qui suivit, était, au contraire, nettement acide.

Notons, en passant, que le degré hydrotimétrique des eaux 3, 4 et 5 est nettement plus faible que celui prévu. Cela résulte, partiellement, de la difficulté rencontrée pour dissoudre complètement CO^3Ca par CO^2 et, surtout, d'un dépôt de CO^3Ca qui se forme avec le temps dans les flacons où sont conservées les eaux.

II. — LAVAGES DE LA NITROCELLULOSE

On a prélevé 11 lots de 14 grammes de la nitrocellulose humide et on les a lavés, pendant 5 ou 10 heures, à l'aide de 1500 cc. d'une eau calcaire ou d'eau distillée, à la température de 50° .

Ces lavages ont été faits avec agitation et en maintenant constant le volume du bain, par des additions fréquentes d'eau distillée. La nitrocellulose est ensuite essorée, lavée à l'eau distillée, essorée à nouveau et séchée lentement à la température de 45° .

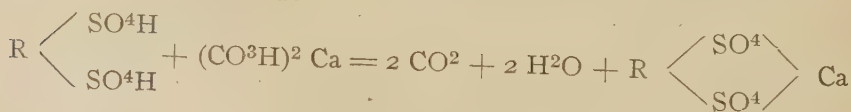
III. — ANALYSE DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS

a) *Teneur en azote.* — Déterminée au moyen du nitromètre de LUNGE sur la nitrocellulose séchée 1 heure et demie à 90° . On la trouve égale, pour tous les échantillons, à 12,2 %, soit 195 cc. de NO par gramme à 0° et 760 m/m.

b) *Teneur en acide sulfurique total.* — Déterminée par la méthode de PIEST. Deux grammes de coton-poudre séché 1 heure et demie à 90° sont additionnés de 55 cc. d'acide nitrique fumant et de 0,2 gr. de NO^3K . On évapore très lentement, au bain de sable, jusqu'à siccité, on calcine au moufle, on dissout dans l'eau chlorhydrique et on précipite SO^4K^2 par BaCl^2 .

Nous avons ainsi trouvé, pour les divers échantillons, 1,2 à 1,4 % de SO^4H^2 total. Remarquons que la teneur la plus faible est observée pour la nitrocellulose lavée 5 heures avec les eaux peu calcaires. Quant à la nitrocellulose lavée 10 heures à l'eau distillée, elle montre une teneur de 1,4 %.

c) *Teneur en chaux.* — En admettant que la nitrocellulose bien lavée à l'eau distillée renferme son acide sulfurique combiné sous la forme de groupements $-\text{SO}^4\text{H}$, par action du bicarbonate de calcium contenu dans l'eau calcaire, ces groupements sont neutralisés deux à deux suivant le schéma :



En détruisant la nitrocellulose par l'acide nitrique concentré, le complexe $R \begin{matrix} \diagup \text{SO}^4 \\ \diagdown \text{SO}^4 \end{matrix} \text{Ca}$ donne, en particulier, $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{SO}^4\text{Ca}$.

Par évaporation à sec et calcination, l'acide sulfurique est volatilisé et il ne reste que SO^4Ca . Par conséquent, on pourrait obtenir la proportion d'acidité sulfurique neutralisée dans la nitrocellulose, en multipliant par 2 la quantité d'acide sulfurique contenue dans les cendres.

Cette méthode, employée par M. CAILLE dans son travail personnel, fournit, dans nos essais, des résultats inexacts. En effet, la chaux n'est pas totalement fixée chimiquement par les groupements $-\text{SO}^4\text{H}$, mais est en partie adsorbée. De plus, lorsque la totalité de la chaux fixée dépasse une certaine valeur (0,371 gr.) (1), le calcul conduit à une proportion d'acide sulfurique neutralisée supérieure à la teneur en acide sulfurique total. Ce qui, évidemment, est absurde. On doit donc déterminer, dans le coton-poudre, la quantité totale de chaux fixée, au lieu de la proportion d'acide sulfurique neutralisé. La méthode rationnelle consiste alors à doser la chaux, dans les cendres, sous forme d'oxalate.

Cependant, nous avons pu, aussi rigoureusement, déduire la chaux totale fixée par le coton-poudre du dosage de l'acide sulfurique présent dans les cendres; attendu que, dans aucun cas, la quantité de chaux trouvée n'a égalé la quantité limite (0,742 gr.) susceptible d'être neutralisée par l'acide sulfurique libéré de la nitrocellulose. Ce qui revient à dire que la totalité de la chaux du coton-poudre se retrouve dans les cendres sous forme de SO^4Ca .

La méthode suivante a été employée: deux grammes de nitrocellulose séchée 1 heure et demie à 90° sont additionnés de 55 cc. d'acide nitrique fumant, on évapore doucement au bain de sable jusqu'à siccité, on calcine énergiquement au moufle et on pèse les cendres obtenues. Celles-ci sont ensuite attaquées, à chaud, par 1 cc. d'eau régale, dissoutes dans l'eau chlorhydrique et on précipite SO^4Ca par BaCl^2 . De SO^4Ba , on déduit CaO par le calcul.

Les résultats sont consignés dans le tableau 53.

(1) Il convient de remarquer que pour la teneur moyenne de 1,3 % en SO^4H^2 , fixé sur la nitrocellulose sous forme de $-\text{SO}^4\text{H}$, la quantité maximum de CaO qui peut être neutralisée est de 0,371 gr. Si cet acide sulfurique vient à être libéré de la nitrocellulose, il pourra neutraliser une quantité de CaO exactement double, soit 0,742 gr.

IV. — STABILITÉ DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS

Pour une étude quantitative de la stabilité, nous avons employé la méthode de DUCLAUX (1), qui consiste à déterminer la perte de poids que subit un échantillon de nitrocellulose chauffé à température élevée, pendant un temps donné.

Nous avons donc soumis nos divers échantillons au traitement suivant: 1 gr. de nitrocellulose séchée 6 heures à 50° est étuvé, en pèse-filtre ouvert, à 110°, durant sept jours, par intermittences:

1 ^{er} jour: 2 heures			
2 ^e jour: 2 —	—	—	Au total: 4 heures
3 ^e jour: 3 —	—	—	7 —
4 ^e jour: 8 —	—	—	15 —
5 ^e jour: 8 —	—	—	23 —
6 ^e jour: 8 —	—	—	31 —
7 ^e jour: 8 —	—	—	39 —

La nitrocellulose est pesée à la fin de chaque jour. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 53 et 54.

Tableau 53

N°	Echantillon examiné	CaO %	Cendres % (2)	Perte de poids % après 39 h. à 110°
I	Lavé 5 h. avec eau à 50,3	0,160	1,15	6,67
II	— — — 90,6	0,185	1,21	5,11
III	— — — 16°	0,185	1,15	3,94
IV	— — — 230,7	0,297	1,41	3,07
V	— — — 280,5	0,520	1,98	5,54
VI	Lavé 10 h. avec eau à 50,3	0,298	1,84	1,67
VII	— — — 90,6	0,208	1,83	1,83
VIII	— — — 16°	0,282	1,27	1,50
IX	— — — 230,7	0,448	1,84	3,76
X	— — — 280,5	0,618	2,35	2,18 (?)
XI	— — — distillée	»	1,09	4,46

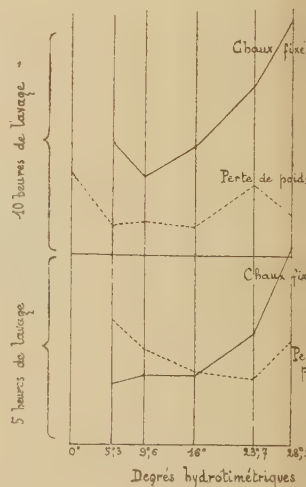


Figure 53

(1) DUCLAUX. Bull. soc. chim., 1921, 29, p. 374.

(2) Les cendres élevées de nos divers échantillons proviennent de ce que la nitration et les premiers lavages ont été effectués dans des vases de grès,

Tableau 54

Temps de chauffage	PERTES DE POIDS % A LA TEMPÉRATURE DE 110°										
	Lavages pendant 5 heures avec de l'eau à					Lavages pendant 10 heures avec de l'eau à					
	5°3	9°6	16°	23°7	28°5	5°3	9°6	16°	23°7	28°5	Eau distil.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
2 heures	1,52	1,55	1,13	1,01	1,41	0,70	0,82	0,36	1,15	0,93	1,36
4 —	2,28	2,01	1,59	1,56	2,16	0,97	1,00	0,63	1,77	1,11	2,09
7 —	3,33	2,92	2,16	2,11	3,10	1,14	1,09	0,68	2,39	1,21	2,73
15 —	5,15	3,84	2,81	2,57	4,41	1,32	1,37	1,00	3,10	1,67	3,46
23 —	5,82	4,47	3,19	2,93	4,88	1,49	1,51	1,18	3,36	1,77	3,82
31 —	6,29	4,75	3,66	3,48	5,54	1,49	1,69	1,41	3,54	1,91	4,18
39 —	6,67	5,11	3,94	3,67	5,54	1,67	1,83	1,50	3,76	2,18	4,46

Au cours de ce chauffage, les divers échantillons sont plus ou moins détériorés; d'une manière générale, ils jaunissent et présentent, en certains points, des taches brunes indiquant une altération profonde. Ceux lavés à l'eau calcaire pendant 5 heures et à l'eau distillée sont les plus colorés; au contraire, ceux lavés à l'eau calcaire pendant 10 heures ont peu jauni. Ceci concorde bien avec les pertes de poids indiquées.

V. — CONCLUSIONS

De l'ensemble des résultats obtenus, on peut conclure :

1° La nitrocellulose renfermant de l'acide sulfurique combiné possède la propriété de fixer le calcaire de l'eau ;

2° La quantité de calcaire fixée est d'autant plus grande que le lavage a été plus prolongé et que l'eau employée est plus riche en calcaire ;

3° Le mécanisme de la stabilisation calcaire s'explique par une adsorption du bicarbonate de chaux par la fibre de nitrocellulose, puis, par la neutralisation progressive, lente, des groupements $-SO^4H$;

4° La neutralisation de ces groupements sulfuriques entraîne la stabilisation de la nitrocellulose, vis-à-vis de la chaleur et dans le temps ;

5° La stabilisation est d'autant plus parfaite que le rapport acide sulfurique total/acide sulfurique neutralisé est plus voisin de l'unité;

6° L'eau fortement calcaire ne convient pas pour la stabilisation, car elle fixe une trop grande quantité de CO_3Ca , par adsorption, sur la nitrocellulose; ce qui en diminue nettement la stabilité;

7° La meilleure stabilisation est obtenue en employant une eau relativement peu calcaire (16° hydro), et en poursuivant le lavage pendant un temps suffisamment long (10 heures). De cette manière, la majeure partie de la chaux présente dans la nitrocellulose est fixée chimiquement par les groupements $-\text{SO}^-\text{H}$.

Etude des collodions de nitrocellulose stabilisée par l'eau calcaire artificielle

La stabilité des éthers nitrosulfuriques de la cellulose étant grandement améliorée, comme nous venons de le voir, par un lavage convenable à l'eau calcaire, il convenait d'examiner ensuite la répercussion que ce traitement pouvait avoir :

1° Sur la solubilisation de la nitrocellulose dans un bon dissolvant, comme l'acétone;

2° Sur l'évolution, avec le temps, des collodions obtenus.

Cependant, cette seconde étude conduit à des résultats moins heureux que ceux auxquels on pourrait prétendre. Un premier fait expérimental domine tout : la nitrocellulose non stabilisée est, en partie, insoluble dans l'acétone, à cause de sa trop haute teneur en acide sulfurique combiné (1,3 % en moyenne). Mais, le traitement par les eaux calcaires artificielles modifie cette insolubilité partielle et, alors, nous avons fixé le mode opératoire suivant.

I. — SOLUBILITÉ DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE NITROCELLULOSE

Nous avons opéré sur la nitrocellulose séchée 10 heures à 50°. On en pèse exactement 2 gr. et on les additionne de 100 cc. d'acétone pure et sèche. On laisse digérer pendant 48 heures, en agitant de temps en temps. Le collodion obtenu est centrifugé pendant 10 minutes à 3.000 tours; puis, on décante la partie claire, qui sera étudiée ultérieurement au point de vue de l'évolution. La partie insoluble est lavée, pendant 24 heures, à l'aide de 20 cc. d'acétone et on centrifuge

pendant 5 minutes à 3.000 tours. On rejette l'acétone surnageante et on recommence le même lavage. Enfin, l'insoluble est mis à sécher à l'air, puis à l'étuve à 90°, pendant 1 heure et demie, et on le pèse.

Tableau 55

Echantillon	NITROCELLULOSE		COLLODION CENTRIFUGÉ	
	Insoluble % gr.	Soluble % gr.	Concentration % cc. acétone	Viscosité, en secondes, t = 11°
I	4,56	95,44	1,91	687
III	4,89	95,11	1,90	647
IV	5,35	94,65	1,89	688
V	9,28	90,72	1,81	748
VII	6,17	93,83	1,87	682
VIII	12,61	87,39	1,75	1106
IX	9,93	90,07	1,80	990
XI	7,56	92,44	1,85	620

En comparant les chiffres précédents à ceux du tableau 53, on constate immédiatement que la proportion d'insoluble augmente avec la teneur en chaux de la nitrocellulose. Mais, un examen plus approfondi, qui tient compte de la nature du lavage subi par la nitrocellulose et alors de sa stabilité, montre que le carbonate de calcium adsorbé par la fibre augmente la solubilité, tandis que la chaux fixée chimiquement sur les groupements $\text{—SO}^4\text{H}$ diminue fortement cette solubilité. D'autre part, la viscosité des collodions croît avec l'insoluble, bien que leur concentration aille en diminuant. Par conséquent, la dispersion de la nitrocellulose est d'autant plus grossière qu'elle contient plus de groupement $\begin{matrix} \text{—SO}^+ \\ \text{—SO}^4 \end{matrix} > \text{Ca}$, c'est-à-dire qu'elle est plus stable.

En effet, on observe que la nitrocellulose stabilisée par l'eau calcaire est mal mouillée par l'acétone, la dissolution est pénible et n'est précédée que d'un moyen gonflement. La haute viscosité des collodions qu'elle fournit est donc due plus à une mauvaise dispersion qu'à un fort gonflement des micelles en suspension.

Notons, enfin, que l'insoluble représente un gel gonflé d'acétone long à se dessécher. Après dessiccation totale, son volume se trouve considérablement réduit.

II. — ÉVOLUTION DES DIVERS COLLODIONS

Les concentrations des collodions préparés avec les différentes nitrocelluloses sont suffisamment voisines, pour qu'on puisse étudier comparativement leur évolution.

Nous avons utilisé le procédé habituel, c'est-à-dire que nous avons soumis les divers collodions, répartis dans plusieurs séries de tubes scellés, à une température de 46°-47°, pendant des temps croissants.

Les résultats sont consignés dans le tableau 56.

Tableau 56

Heures de chauffage à 46°/47°	VISCOSITÉS, EN SECONDES, A 11°, POUR LES COLLODIONS :							
	I	III	IV	V	VII	VIII	IX	XI
	C = 1,91	C = 1,90	C = 1,89	C = 1,81	C = 1,87	C = 1,75	C = 1,80	C = 1,85
0	687	647	688	748	682	1106	990	620
3	606	577	644	777	587 (?)	993	936	590
8	594	576	655 (?)	768	633	958	907	596 (?)
24	566	553 (?)	614	742	608	857	821	»
26 ½	»	»	»	»	»	»	»	523 (?)
48	561	526	672 (?)	679	570 (?)	J 757 (?)	J 759	525
72	550	533 (?)	616 (?)	J 550	595	758	780 (?)	540 (?)
98	»	»	»	»	J 597	717	713	»
102	549	549 (?)	565	464 (?)	»	»	»	487 (?)
150	524 (?)	532 (?)	J 484	475	538 (?)	627 (?)	783 (?)	»
151	»	»	»	»	»	»	»	488
195	»	»	»	»	»	»	»	516 (?)
198	542	J 475	469	474	579	489	539	»

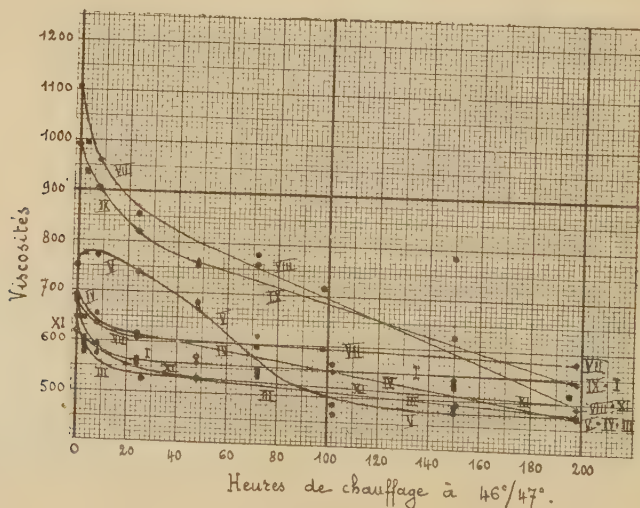


Figure 56

La lettre J, qui figure, dans le tableau précédent, à côté de certaines valeurs de viscosité, indique le moment où les collodions étaient devenus nettement jaunes.

L'évolution des différents collodions est très irrégulière, à cause de leur mauvaise dispersion, qui résulte elle-même de la haute teneur de la nitrocellulose en acide sulfurique combiné. Le tracé des courbes est alors rendu très délicat.

Néanmoins, la figure 56 montre que les graphiques d'évolution appartiennent à deux genres distincts :

1° Ceux à allure générale horizontale (I, VII, XI), qui correspondent aux collodions évoluant relativement peu et pendant un temps assez court, 24 heures environ. Les nitrocelluloses correspondantes sont non stabilisées ou mal stabilisées ;

2° Ceux à allure généralement descendante (III, IV, V, VIII, IX), qui correspondent aux collodions ayant évolué constamment et parfois considérablement pendant toute la durée des expériences. Les nitrocelluloses correspondantes sont les plus stables ou, en tous cas, celles qui ont fixé chimiquement le plus de chaux.

Il convient de remarquer, en outre, l'aspect particulier de la courbe V, qui présente un maximum. L'augmentation de viscosité du collodion V, pendant les premières heures de chauffage, s'explique exactement comme nous l'avons vu à la fin du chapitre VII ; c'est une « évolution de formation » du colloïde.

Si nous examinons, maintenant, les viscosités des différents collodions en fin des expériences, nous constatons d'abord qu'elles sont assez voisines. En prenant comme terme de comparaison la viscosité du collodion XI, dont la nitrocellulose n'a pas été stabilisée, nous trouvons que seules les viscosités stables des collodions I et VII lui sont supérieures. Toutes les autres viscosités lui sont inférieures ou sont destinées à le devenir.

Enfin, il est net que les collodions jaunissent d'autant plus vite, au cours du chauffage, qu'ils ont été préparés avec des nitrocelluloses plus riches en chaux chimiquement combinée.

En résumé, la nitrocellulose stabilisée par lavage à l'eau calcaire est presque inemployable dans la confection des collodions. Cette méthode de stabilisation, imaginée par M. CAILLE, ne saurait donc convenir qu'à la nitrocellulose destinée à être conservée et employée telle quelle, par exemple dans les explosifs. Cette étude a l'avantage de prouver l'inexistence d'une relation directe entre la stabilité d'une nitrocellulose et le « vieillissement » de ses collodions ou gels.

REMARQUE. — Si, au lieu d'étudier l'évolution des collodions sous l'influence d'une chaleur modérée, on examine les collodions préparés

avec les nitrocelluloses altérées par un long séjour à température élevée, on est conduit aux résultats suivants. Nous avons opéré sur les échantillons chauffés 39 heures à 110°, en vue de l'évaluation de leur stabilité, et nous les avons additionnés d'acétone, dans la proportion de 100 cc. pour deux grammes de nitrocellulose altérée.

Tableau 57

Echantillon	NITROCELLULOSE ALTÉRÉE		COLLODION CENTRIFUGÉ		
	Insoluble % gr.	Soluble % gr.	Concentration % cc. acétone	Viscosité, en secondes, t = 11°/12°	Intensité de la coloration jaune
I	5,97	94,03	1,88	151	7
II	4,47	95,53	1,91	171	5
III	3,37	96,63	1,93	168	3
IV	3,38	96,62	1,93	193	2
V	8,35	91,65	1,83	211	6
VI	4,20	95,80	1,91	230	1
VII	2,79	97,21	1,94	227	1
VIII	2,07	97,93	1,96	199	1
IX	3,40	96,60	1,93	199	1
X	4,60	95,40	1,90	202	1
XI	2,90	97,10	1,94	184	4

Ici, comme il y a eu décomposition chimique du coton-poudre, les résultats obtenus concordent avec ceux du tableau 53. Les échantillons qui présentent le moins d'insoluble dans l'acétone sont les plus stables vis-à-vis de la chaleur. En prenant comme terme de comparaison la viscosité de la nitrocellulose altérée XI, on observe que toutes les viscosités supérieures (IV, V, VI, VII, VIII, IX, X) sont celles des échantillons riches en chaux chimiquement combinée.

Teneur en acide sulfurique total des différentes fractions d'une nitrocellulose

On est en droit de se demander comment se répartit l'acide sulfurique combiné sur les divers constituants physiques de la nitrocellulose. Il est probable que la teneur en acide sulfurique est variable avec la dimension des molécules nitrocellulosiques qui constituent les différentes fractions.

ESSAI I. — Nous avons d'abord opéré sur la nitrocellulose isolée du film « Phényloïd » (deuxième échantillon). Vingt grammes de ce film ont été dissous dans 200 cc. d'acétone et le collodion obtenu a été précipité, selon le procédé habituel, à la température de 9°.

Tableau 58

Nitrocellulose	Poids gr.
1 ^{er} précipité	12,31
2 ^e —	2,36
3 ^e —	0,52
4 ^e —	0,85
(par distillation)	

Sur chacun des précipités, séchés 2 heures à 90°, nous avons déterminé l'acide sulfurique total, par la méthode de PIEST.

Tableau 59

Nitrocellulose	SO ₄ H ₂ %
1 ^{er} précipité	0,51
2 ^e —	0,14
3 ^e —	0,16
4 ^e —	0,21

ESSAI II. — En second lieu, nous avons examiné la nitrocellulose XI, simplement lavée à l'eau distillée. Nous avons additionné 3,6 gr. de cet échantillon de 100 cc. d'acétone et la masse visqueuse obtenue a été centrifugée, comme à l'ordinaire, pour en séparer l'insoluble. Le collodion clarifié a été soumis ensuite à la précipitation fractionnée par le benzène.

Tableau 60

Fraction de la nitrocellulose	Mode de séparation	Poids gr.
Insoluble	Centrifugation	0,18
1 ^{er} précipité	575 cc. Benzène	1,02
2 ^e —	+ 100 cc. —	0,50
3 ^e —	+ 275 cc. —	0,31
Total de la nitrocellulose isolée		2,01

Notons, en passant, que l'insoluble représente ici seulement 5 % de la nitrocellulose initiale, alors que précédemment nous avions trouvé 7,56 %. L'insoluble diminue, en effet, lorsque la concentration du collodion augmente, par suite d'un phénomène de peptisation.

Sur chacune des fractions séchées 1 heure et demie, à 90°, nous avons déterminé le pourcentage en acide sulfurique total.

Tableau 61

Nitrocellulose	SO ₄ H ₂ %
Insoluble	0,93 (?)
1 ^{er} précipité	0,60
2 ^e —	0,50
3 ^e —	0,47

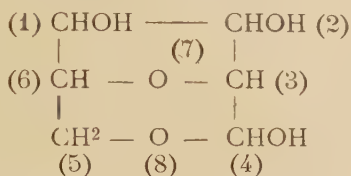
Le résultat trouvé pour l'insoluble n'est probablement qu'approché, étant donné le peu de matière dont nous disposons. Quoi qu'il en soit, il est établi que l'insoluble et le premier précipité sont les plus riches en acide sulfurique combiné. Cette observation est importante à plusieurs points de vue.

1° La décomposition lente du premier précipité n'a lieu que très rarement, comme nous l'avons vu; par conséquent, l'instabilité d'une nitrocellulose dépend beaucoup de la polymérisation de ses molécules. Ce sont les petites molécules, pourtant les moins riches en éthers sulfuriques, qui sont les plus instables;

2° Nous savons que les grosses molécules nitrocellulosiques forment, dans les collodions, des micelles fortement polymérisées et gonflées. Dans le vieillissement, la dépolymérisation est lente et suivie d'un dégonflement peu marqué. Il n'est plus douteux que la haute teneur en acide sulfurique combiné de ces molécules joue un rôle important dans ces manifestations colloïdales; puisque, dans les cas extrêmes, ces molécules ne se dispersent plus ou qu'imparfaitement (Insoluble de nos derniers collodions);

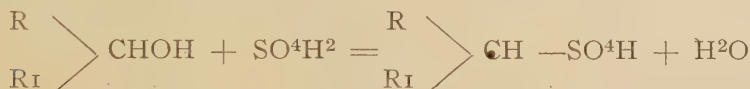
3° Enfin, il a été dit que toute nitrocellulose était susceptible d'être fractionnée. Par conséquent, la molécule cellulosique doit subir une fragmentation au cours de la nitration. Reprenant les données de CROSS, BEVAN et JENKS et HAKE et LEWIS, sur la formation intermédiaire d'éthers sulfuriques de la cellulose au cours de l'action du mélange sulfonitrique, nous avons cru pouvoir préciser le phénomène de nitration de la manière suivante:

Adoptons, pour l'unité fondamentale cellulosique, la formule de GREEN, confirmée par les expériences de PICTET et SARASIN (1):

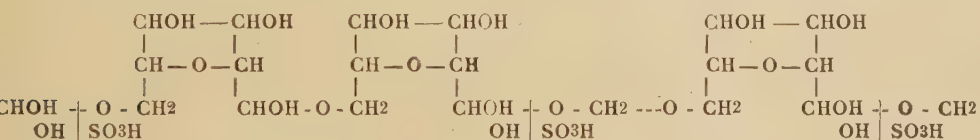


Les polymères sont obtenus par ouverture de la liaison 4,8. Dans l'action du mélange sulfonitrique sur ces polymères, il faut distinguer deux phases:

a) *Action de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique éthérifie les fonctions alcools secondaires, d'après la formule générale:



et provoque, en outre, dans les polymères, les scissions du genre suivant:



b) *Réaction de l'acide nitrique sur les éthers sulfuriques.* — L'acide nitrique réagit alors sur des éthers sulfuriques de la cellulose, dont le degré de polymérisation est très variable:



Les petites molécules, à grandes aptitudes réactionnelles, se trouvent, en fin de réaction, presque totalement privées des groupements $\text{---SO}^4\text{H}$. Au contraire, pour les grosses molécules, le remplacement des groupes $\text{---SO}^4\text{H}$ est bien moins parfait.

Ainsi s'explique la possibilité de fractionner n'importe quelle nitrocellulose et la présence d'une plus grande quantité d'acide sulfurique combiné dans le premier précipité que dans les autres. Ce dernier fait concorde, en outre, avec une observation que nous avons faite plusieurs fois, à savoir que la teneur en azote du premier précipité est très légèrement plus faible que celle des autres.

(1) PICTET et SARASIN. C. R., 166, 38-39, 1918. — SARASIN. Arch. Sci. Phys. Nat. IV, 46, 5-32, 1918.

TROISIÈME PARTIE

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

En résumé :

I. — Une action modérée de la chaleur ou de la lumière sur le celluloïde, les films cinématographiques, en particulier, amène, principalement, une modification dans la structure colloïdale du produit, sans qu'il se produise de grands changements dans le taux des matières volatiles et la teneur en azote de la nitrocellulose. Cette modification se manifeste par une chute progressive de la viscosité des sols acétoniques.

De la même manière, la chaleur et la lumière provoquent un abaissement progressif de la viscosité des collodions acétoniques de nitrocellulose, ce qui autorise, encore, à considérer le celluloïde comme une dispersion colloïdale solide de nitrocellulose dans le camphre.

De petites quantités d'ammoniac ou de pyridine abaissent aussi, avec le temps, la viscosité des collodions de nitrocellulose ; mais, ici, le phénomène se complique d'une réaction chimique entre la base ajoutée et le dérivé nitré de la cellulose.

II. — La méthode de fractionnement physique des nitrocelluloses permet de suivre les modifications d'ordre colloïdal subies par les collodions ou le celluloïde, sous l'influence de la chaleur ou de la lumière. En précipitant une solution acétonique de celluloïde, par addition progressive de benzène, nous avons généralement obtenu quatre précipités. Les deux premiers montrent une haute viscosité, les deux derniers une basse viscosité.

Après action modérée de la chaleur ou de la lumière sur un collodion ou sur un film de celluloïde, de même que pour une bande cinématographique altérée par l'usage, la teneur en azote des divers précipités n'est presque pas modifiée. Par contre, la portion à haute viscosité diminue, tandis que la portion à basse viscosité augmente. En même temps, il y a abaissement de la viscosité de tous les précipités.

III. — Nous avons étudié comparativement l'évolution, sous l'influence de la chaleur, des collodions préparés à l'aide des diverses fractions isolées d'une nitrocellulose commerciale. Le collodion préparé à l'aide du premier précipité évolue plus lentement que tous les autres. A ce sujet, il nous a été donné de faire les observations complémentaires suivantes :

1° La rhodamine régularise, dans tous les cas, l'évolution des collodions. En outre, elle enraye nettement cette évolution, pour les collodions obtenus à partir des deuxième et troisième précipités, tandis qu'elle demeure sans effet protecteur vis-à-vis du collodion préparé avec le premier précipité. Ceci permet d'expliquer certaines anomalies signalées au début de notre étude ;

2° Une solution acétonique de nitrocellulose constitue un colloïde négatif. Ce sont les micelles du collodion préparé avec le premier précipité qui se déplacent le plus rapidement dans le champ électrique.

IV. — Il existe une relation nette entre l'âge d'une cellulose et les propriétés de la nitrocellulose qu'elle fournit, comme le montre notre étude sur le bois de peuplier. La cellulose isolée du bois de cœur représente un produit tendre, relativement peu polymérisé. Au contraire, la cellulose qui provient de l'aubier externe est une substance dure, fortement polymérisée. Par nitration, les divers échantillons de cellulose fournissent, avec le même rendement, des nitrocelluloses présentant sensiblement la même teneur en azote, mais des viscosités très différentes. Ces viscosités augmentent régulièrement, depuis l'échantillon correspondant au bois de cœur, jusqu'à l'échantillon correspondant à l'aubier externe.

V. — Dans une solution colloïdale de nitrocellulose, les micelles sont de grosseur très variable. Pour chacune d'elles, il faut considérer :

1° Le degré de polymérisation ;

2° L'état de gonflement, qui dépend, à la fois, de la concentration et de la température de la solution.

Les plus fines micelles, peu polymérisées et peu gonflées, contiennent les molécules de nitrocellulose les plus simples ; tandis que les grosses micelles, fortement polymérisées et gonflées, renferment les molécules nitrocellulosiques les plus complexes. La possibilité de fractionner une nitrocellulose quelconque paraît donc être liée, en partie, à la présence, dans la matière première employée à sa fabrication, de toute une gamme de celluloses, d'âges divers, depuis les plus simples jusqu'aux plus compliquées.

VI. — Dans les collodions et dans le celluloïde, la structure réticulaire existe. Le réseau est formé des plus grosses micelles, les alvéoles sont remplies par une dispersion des plus fines micelles dans le solvant de la nitrocellulose.

Pour ces produits, les phénomènes de vieillissement, qui s'accroissent sous l'action de la chaleur, de la lumière et des traitements mécaniques, s'expliquent par une désintégration du réseau, consécutive à la dépolymérisation et au dégonflement des micelles. Le réseau s'affaiblissant, les qualités physiques des produits disparaissent en partie.

Pour éviter un vieillissement prématuré des collodions et du celluloïde, on doit utiliser, dans leur fabrication, une nitrocellulose donnant, par fractionnement, beaucoup de premier précipité, ou, mieux, n'utiliser que ce premier précipité seul.

VII. — Une impureté principale des nitrocelluloses, cause de leur instabilité, est de l'acide sulfurique adsorbé ou combiné sous forme d'éthers nitrosulfuriques. Nous avons indiqué un moyen de stabilisation, en saturant l'acidité de ces éthers par un lavage prolongé avec une eau peu calcaire. Mais les nitrocelluloses ainsi stabilisées ne conviennent guère à la fabrication des collodions.

VIII. — Les éthers nitrosulfuriques abondent surtout dans la première fraction d'une nitrocellulose. Ceci nous autorise à émettre certaines hypothèses, principalement en ce qui concerne la marche de la nitration de la cellulose.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
 PREMIÈRE PARTIE. — <i>Partie bibliographique:</i>	
CHAPITRE I. — Stabilité des nitrocelluloses	11
CHAPITRE II. — Rôle du camphre dans le celluloïde.....	23
CHAPITRE III. — Viscosité des collodions de nitrocellulose....	27
Conclusions	43
 DEUXIÈME PARTIE. — <i>Partie expérimentale:</i>	
PRÉLIMINAIRES	45
CHAPITRE I. — Action de la chaleur sur les films de nitrocellulose	47
CHAPITRE II. — Action de la lumière sur les films de nitrocellulose	59
CHAPITRE III. — Action de la chaleur sur les collodions de nitro- cellulose	61
CHAPITRE IV. — Action de la lumière sur les collodions de nitro- cellulose	73
CHAPITRE V. — Sur quelques propriétés intéressantes des collo- dions de nitrocellulose.....	77
CHAPITRE VI. — Application de la précipitation fractionnée aux études précédentes	87
CHAPITRE VII. — Relations existant entre l'âge de la cellulose et les propriétés de la nitrocellulose qu'elle fournit.....	113
Constitution et évolution des collodions et gels de nitrocellulose	123
CHAPITRE VIII. — Les éthers sulfonitriques de la cellulose. — Leur instabilité. — Leur stabilisation. — Etude de leurs collodions	133
 TROISIÈME PARTIE. — <i>Conclusions générales.</i>	 149

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

ÉLECTROPHORÈSE, ÉLECTROOSMOSE ET APPLICATIONS

LU ET ACCEPTÉ :

Les membres du Jury,

L. MEUNIER.

P. PIERRON.

F. COUTURIER.

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 27 septembre 1924.

Le Recteur de l'Université,

J. CAVALIER.

